UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Ausgabe zur Kunststofftagung Düsseldorf 1952

Nov 28 '52

BAND 128 OKTOBER 1952 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Der Ordnungsgrad fester Polyäthylene (mit 7 Abb.) 125

Aus der Meß- und Prüfabteilung der BASF Ludwigshafen/Rhein

Würstlin, F. und H. Klein, Weichmacher-Wirksamkeit in Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Weichmacher (mit 4 Abb.) 136

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Zahn, H. und U. Winter †, Über die Langperiodenreflexe im Röntgenogramm von Polyurethanfäden (mit 9 Abb.) 142

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Suomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Sata, Naoya und Shûji Saito, Die Solubilisation von Polyvinylazetat (mit 7 Abb.) . . 154

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Schreuer, E., Berechenbare Eigenschaften technischer Gummimischungen (mit 3 Abb.) 159

From the Laboratories of Meelfabriek „De Korenschoof" NV, Utrecht/Netherlands

Bungenberg de Jong, H. L. and W. Iklaar (Utrecht), Some colloidal aspects of the gluten problem (with 30 figures) 164

Bücherbesprechungen 177

Referate 178

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 128 Oktober 1952 Heft 3

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Der Ordnungsgrad fester Polyäthylene*)

Von Kurt Ueberreiter und Hans-Joachim Orthmann

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 3. August 1952)

I. Einleitung
II. Experimenteller Teil
a) Untersuchte Substanzen
b) Molekulargewichtsbestimmung
c) Konstitution der Polyäthylene
d) Ordnungsgrad
e) Berechnung des Ordnungsgrades aus der Volumenschmelzkurve
f) Kettenlängenabhängigkeit des Kristallvolumens
g) Kettenlängenabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten
h) Kettenlängenkorrektur der Berechnung des Ordnungsgrades
i) Beeinflussung des Ordnungsgrades durch die Vorbehandlung
III. Meßergebnisse und ihre Deutung
a) Ordnungsgrad unverzweigter Paraffine
b) Ordnungsgrad verzweigter Polyäthylene
c) Thermischer Abbau an den Seitengruppen
d) Ordnungsgrad thermisch entzweigter Polyäthylene
e) Schmelzpunktsabhängigkeit des Ordnungsgrades
f) Seitengruppenabhängigkeit des Schmelzpunktes

I. Einleitung

Schmelz- und kristallisierbare Hochpolymere, wie Polyamide, Polyäthylene und andere Polymere, bilden die Grundlage für die Herstellung von Fasern. Die amorph bleibenden Polymeren verfestigen sich nämlich beim Durchschreiten der Einfriertemperatur nicht so stark wie die kristallisierenden bei Abkühlung unterhalb des Schmelzpunktes, da im zweiten Falle die Makromoleküle durch die sich bildenden Mikrokristallite physikalisch vernetzt werden. Im Gegensatz zur chemischen Vernetzung, wie beispielsweise der Kautschukvulkanisation und Harzhärtung, ist die physikalische Vernetzung reversibel und wird durch eine Temperaturerhöhung wieder rückgängig gemacht. Die Kenntnis der Abhängigkeit des kristallinen Anteils der festen Phase von der Temperatur, dem Molekulargewicht und anderen Größen ist daher notwendig, um das Modell von solchen Stoffen wirklichkeitsnäher beschreiben zu können.

Unter Zuhilfenahme verschiedener Methoden wurde bereits von mehreren Autoren der „kristalline Anteil" von festen Polyäthylen bestimmt. Bunn (1), Bunn und Alcock (2), Krimm und Tobolsky (3), Hermans (4) und Matthews, Peiser und Richards (5) ermittelten ihn aus Röntgendiagrammen, während Hunter und Oakes (6) ihn aus der Volumen-Temperaturkurve und Raine, Richards und Ryder (7) aus der Enthalpiekurve berechneten. Zwar sind die Werte der einzelnen Autoren nicht sehr unterschiedlich, doch lassen sie sich schlecht miteinander vergleichen, da vielfach die Angaben zur Charakterisierung der untersuchten Substanz nicht ausreichen. Häufig sind weder die Molekulargewichte, noch ihre Bestimmungsmethoden angegeben; auch ist die Angabe des Verzweigungsgrades wichtig, da die Polyäthylene verzweigt sind. Andererseits kann gar nicht erwartet werden, daß die nach den verschiedenen Verfahren ermittelten Werte übereinstimmen, denn jede Methode wird die Grenzen des kristallinen Bereichs anders festlegen, wie im folgenden begründet werden soll.

II. Experimenteller Teil

a) Untersuchte Substanzen

Es wurden unverzweigte, verzweigte und entzweigte Polyäthylene untersucht.

Zu den ersteren gehören die n-Paraffine und seitenkettenfreies Polyäthylen aus Diazomethan. An Paraffinen standen C_{18}, C_{28}, C_{35}, C_{45}, C_{65} und C_{110} zur Verfügung. C_{18} und C_{28} waren reinste Kodak-Erzeugnisse. Die höheren wurden durch fraktionierte Fällung technischer Hartparaffine erhalten. Gegen den Einwand, diese seien vielleicht etwas verzweigt, spricht der Befund, daß ihr volumetrisch bestimmter Schmelzpunkt dem Wert entspricht, der für die kryoskopisch bestimmte Kettenlänge aus der Schmelzpunktsformel von Gar-

*) 3. Teil einer Arbeit über Polyäthylen. 1. Teil: Makrom. Chemie 8, 21 (1952). 2. Teil: Kolloid-Z. **126**, 140 (1952).

ner, Bibber und King (8) für n-Paraffine berechnet wird. Eine Seitengruppe setzt den Schmelzpunkt eines n-Paraffins sehr erheblich herab, wie sich dem Buch von Eggloff (9) entnehmen läßt. Die Schmelzpunktsformel von Garner, Bibber und King zogen wir der Formel von Meyer-v. d. Wyk (10) vor, da sich aus der ersteren für C_{1430} ein Schmelzpunkt von 133° C errechnet, der mit dem tatsächlich beobachteten Wert von 132° C gut übereinstimmt. Die Meyer-v. d. Wyksche Formel ergibt dagegen den zu hohen Wert von 142° C. Für Paraffine unterhalb C_{100} stimmen die Ergebnisse aus beiden Formeln überein.

Seitenkettenfreies Polyäthylen mit einem Molekulargewicht von 20000 wurde durch die Zersetzung von Diazomethan mit Kupferpulver nach der Methode von Buckley, Cross und Ray (11) hergestellt. Die Bestätigung dafür, daß wirklich ein n-Paraffin vorlag, wurde daraus entnommen, daß seine Eigenschaften mit einem hochmolekularen n-Paraffin übereinstimmen, welches von Pichler und Buffleb (12) nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren hergestellt war.

Autor	M	P*)	v_{20}	F
Ueberreiter u. Orthmann	20 000	1 430	1,025	132° C
Pichler und Puffleb	23 000	1 640	1,02	133° C

*) P = Kettenlänge ausgedrückt in C-Atomen.

Im Gegensatz zu den Polyäthylenen mußte das Molekulargewicht viskosimetrisch bei 90° gemessen werden, da ein seitenkettenfreies Paraffin viel schwerer löslich ist als ein Polyäthylen. Das Molekulargewicht wurde daher durch eine Vergleichsmessung mit einem Polyäthylen von bekanntem Molekulargewicht bei dieser Temperatur bestimmt. Das Paraffin aus Diazomethan war sehr einheitlich, es ließen sich nach der üblichen Methode durch fraktionierte Fällung bei verschiedenen Temperaturen keine kurzkettigen Anteile mehr aus ihm abtrennen.

Die verzweigten Polyäthylene waren Fraktionen technischer Polyäthylene (Lupolene der BASF), die nach dem im 1. Teil der Arbeit (13) geschilderten Verfahren dargestellt wurden. Ihre Molekulargewichte lagen im Bereich von 1000 bis 40000, was ungefähr einem C_{70} bis C_{2800} entspricht.

Die entzweigten Polyäthylene wurden durch thermischen Abbau von hochmolekularen Polyäthylenen nach der Methode von Oakes und Richards (14) hergestellt und sorgfältig fraktioniert, um einheitlichere Produkte zu erhalten.

b) Molekulargewichtsbestimmung

Die Molekulargewichte der Paraffine und kurzkettigen Polyäthylene bis zu $M_n = 3000$ (C_{210}) wurden kryoskopisch bestimmt.

Abweichend vom 1. Teil dieser Arbeit (13) wurde mit Phenanthren gearbeitet, da seine kryoskopische Konstante größer ist als die des Diphenyls. Sie wurde mit reinstem C_{18} und C_{28} zu $E_g = 11{,}9$ bestimmt in guter Übereinstimmung mit $E_g = 12{,}0$, einem Wert, der in den Landolt-Börnstein-Tabellen angegeben ist. Weiterhin hat die höhere Schmelztemperatur des Phenanthrens von 100° C den Vorteil, daß bei nicht vollständig trockener Substanz die Lösungsmittelspuren, welche erhebliche Fehler verursachen, in 1—2 Stunden aus der Schmelze herausgedampft sind. Es genügt schon 1% Toluol, um ein 20% zu niedriges Molekulargewicht bei einem C_{140} zu bestimmen.

Oberhalb von $M_n = 3000$ wurden die Molekulargewichte viskosimetrisch (in Dekalin bei 70° C) nach der in Teil I (13) entwickelten Beziehung

$$[\eta] = 3{,}873 \cdot 10^{-4} M_n^{0{,}738}$$

bestimmt.

Diese Gleichung liefert nur gute Näherungswerte, da bei ihrer Aufstellung der Einfluß der Verzweigung auf die Viskosität nicht berücksichtigt werden konnte. Polyäthylene verschiedenen Molekulargewichtes bilden keine echte homologe Reihe, denn ihr Verzweigungsgrad ist kettenlängen- und herstellungsbedingt, wie weiter unten in einem anderen Zusammenhang besprochen wird. Es läßt sich daher in diesem Falle keine exakte allgemeingültige Beziehung zwischen der Intrinsic-Viskosität und dem Molekulargewicht aufstellen. Deshalb ist unsere Beziehung mit der anderer Autoren (6, 14, 15), die außerdem mit anderen Lösungsmitteln und Temperaturen arbeiteten, nicht vergleichbar.

c) Konstitution der Polyäthylene

Es muß betont werden, daß Polyäthylene nicht als echte n-Paraffine, sondern nur als paraffinähnliche Körper aufzufassen sind. Sie weisen maximal eine Doppelbindung je Molekül auf [Oakes und Richards (14)], in einer Endgruppe ist meist der Katalysator eingebaut (16), und vor allem sind sie verzweigt. So ist es verständlich, daß der Unterschied zwischen einem n-Paraffin und einem Polyäthylen um so größer wird, je geringer die Kettenlänge ist.

Die Anzahl der Seitengruppen (d. h. der Verzweigungsgrad) ist herstellungsbedingt (17) und nimmt mit wachsendem Molekulargewicht ab. Die technischen Polyäthylene bilden aus diesem Grunde keine echte polymerhomologe Reihe. Eine Reihe mit gleichbleibendem Seitenkettenverhältnis läßt sich nur durch den vorsichtigen thermischen Abbau eines hochmolekularen Polyäthylens erreichen, wie Oakes und Richards (14) zeigten. Zur Charakterisierung eines Polyäthylens muß daher außer der Kettenlänge noch unbedingt der Verzweigungsgrad angegeben werden.

d) Ordnungsgrad

Bei einem kristallisierfähigen Hochpolymeren, wie dem Polyäthylen, spricht man unter gleichzeitiger Angabe der Bestimmungsmethode besser von seinem Ordnungsgrad als vom „kristallinen Anteil". Das bisher übliche Bild der Fransenmizelle, bei welcher die Kristallitgrenzen klar hervortreten, trifft wahrscheinlich nur für

teilgelöste oder assoziierte Makromoleküle zu. Die aus dem Bündel herausragenden Enden sind im festen Zustand des reinen Stoffes nicht frei beweglich und abgeknickt, sondern liegen noch über gewisse Strecken in Richtung des Kristalls. Sie sind durch ihre Verankerung im Nachbarkristallit gespannt und daher unbeweglich. Das konnte auch Ueberreiter (18) zeigen, welcher aus Röntgendiagrammen schloß, daß die Makromoleküle des Polyäthylens in der Schmelze nicht kugelförmig aufgeknäuelt, sondern geschlängelt sind. Man muß daher annehmen, daß das allmählich sich spreizende Molekülbündel kontinuierlich vom kristallinen in den amorphen, ungeordneten Zustand übergeht. Es hängt deshalb ausschließlich von der Empfindlichkeit der Untersuchungsmethode ab, an welcher Stelle des Bündels die Kristallgrenze verläuft; jedes Verfahren wird sich eine andere Grenze setzen.

e) Berechnung des Ordnungsgrades aus der Volumenschmelzkurve

Für die vorliegende Arbeit wurde aus den verschiedenen Bestimmungsmethoden die volumetrische ausgewählt. Die Auswertung einer Volumenmessung wurde bei Polyäthylen zuerst von Hunter und Oakes (6) angewandt. Aus der Gleichung

$$v = Or \cdot v_{krist} + (1 - Or)\, v_{am}$$

erhält man den Ordnungsgrad (L), s. Abb. 1.

$$0 \leqq Or \leqq 1$$

$$Or = \frac{v_{am} - v}{v_{am} - v_{krist}}; \quad Or \cdot 100 = \text{prozentige Ordnung}$$

mit v_{krist} = Volumen des reinen kristallinen Stoffes bei t ° C,
v_{am} = Volumen des reinen amorphen Stoffes bei t ° C,
v = Mischvolumen bei t ° C.

Bestimmt man den Ordnungsgrad unterhalb des Schmelzpunktes bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man seine Abhängigkeit von der Temperatur. Vor der Berechnung muß man sich darüber klar werden, welche Werte man für v_{am} und v_{krist} unterhalb der Schmelztemperatur einsetzt, denn von ihrer Größe hängt der ermittelte Ordnungsgrad ab. Hunter und Oakes (6) berechneten die v_{krist}-Werte mit Hilfe des von Bunn (1) röntgenographisch bestimmten 20°-C-Wertes und des von van Hook und Silver(19) bestimmten mittleren Volumenausdehnungskoeffizienten der n-Paraffine. Um die obere Kurve des amorphen Anteils v_{am} zu erhalten, verlängerten sie die Volumenkurve der echten Schmelze nach tieferen Temperaturen. Dieses Verfahren ist nicht zulässig. Wie experimentell von uns festgestellt wurde, läuft die Volumenkurve des teilkristallinen Polyäthylens bei Zimmertemperatur der des kristallinen Paraffins parallel. Der restliche amorphe Anteil hat somit den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie der kristalline, was mit der Einspannung der amorphen Bereiche durch die kristallinen zusammenhängt. Verwendet man daher die aus dem flüssigen Zustand extrapolierte Volumenkurve zur Berechnung, so erhält man das unbrauchbare Ergebnis, daß nach Durchschreiten eines Maximums unterhalb einer bestimmten Temperatur der Ordnungsgrad wieder abnähme, was aber unmöglich ist. Folgende Überlegung führt zu einem Ergebnis, das diese Schwierigkeiten vermeidet:

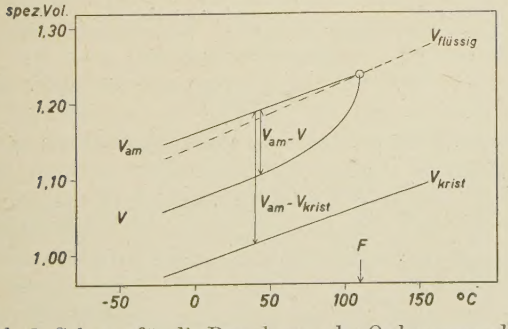

Abb. 1. Schema für die Berechnung des Ordnungsgrades aus der V—T-Kurve eines Polyäthylens (M = 23 400)

Unterhalb der Einfriertemperatur ist der Volumenausdehnungskoeffizient von amorpher und kristalliner Phase gleich, wie an vielen Gläsern gezeigt worden ist (20). Im festen Zustand hat also kristallines und amorphes Polyäthylen den gleichen Ausdehnungskoeffizienten. Zur Berechnung des Ordnungsgrades im fixierten Bereich zwischen Schmelzpunkt und Einfriertemperatur zieht man daher eine Parallele zur Volumengeraden des kristallinen festen Zustandes durch den Schmelzpunkt, wie es in Abb. 1 zu sehen ist. Die nach dieser Methode errechneten Ordnungsgrade sind bei tieferen Temperaturen konstant, da sich das Verhältnis $(v_{am} - v) : (v_{am} - v_{krist}) = Or_t$ dann nicht mehr ändert. Der Fehler, den man durch Gleichsetzen des eingespannten amorphen Polyäthylens mit dem entspannten amorphen begeht, ist auf jeden Fall sehr klein, und vor allem tritt das Maximum in der Ordnungsgradkurve nicht mehr auf. Der Unterschied zwischen beiden Verfahren

ist sonst nur gering, da sich die Ausdehnungskoeffizienten der flüssigen und kristallinen Phase nur wenig voneinander unterscheiden. Auf die Bedeutung dieser Tatsache wird in Teil IV eingegangen. Ein ähnliches Auswertungsverfahren wird in einer vorläufigen Mitteilung von Price (21) vorgeschlagen. Diese Überlegungen sind aber nach den von Ueberreiter und Kanig (22) am Polystyrol gemachten Erfahrungen noch nicht ausreichend. Es fehlt die experimentelle Untersuchung der Kettenlängenabhängigkeit des spezifischen Volumens und des Ausdehnungskoeffizienten. Darüber soll in den zwei nächsten Abschnitten berichtet werden.

f) Kettenlängenabhängigkeit des Kristallvolumens

Für einen idealen Paraffinkristall aus unendlich langen Ketten berechnete Bunn (1) auf Grund röntgenographischer Messungen das spezifische Volumen $v_{20°} = 1{,}00$. Das Volumen von C_{28} bestimmten wir zu $v_{20°} = 1{,}0737 \pm 0{,}0003$. Berechnet man mit der soeben geschilderten Methode und dem Wert von Bunn den Ordnungsgrad des C_{28}-Paraffins, dann erhält man 67% Ordnung. Dieser Wert muß falsch sein, denn C_{28} ist vollständig kristallisiert. Ueberreiter und Kanig (22) beobachteten am Polystyrol, daß sich die Volumina einer polymerhomologen Reihe aus der jeweiligen Summe der Mittel- und Endgruppenvolumina der Makromoleküle zusammensetzen. Es war zu vermuten, daß dies auch für die Kristallvolumina der Paraffine gilt. Deshalb wurde außerdem das spezifische Volumen von C_{18} bestimmt. Die 0° C-Volumina v_0 des C_{18} und C_{28} sowie des C_{14} nach van Hook und Silver (19) als Funktion ihres Endgruppenanteils ergeben die Beziehung

$$v_0 = 0{,}992 + 0{,}98\,\gamma_E$$

Berechnet man nach dieser Formel das 0° C-Volumen einer unendlich langen Kette, dem endgruppenlosen Paraffin, einem $\gamma_E = 0$ entsprechend, so erhält man den Bunnschen Wert, wenn man sein $v_{20°} = 1{,}00$ mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{fest} = 3{,}8 \cdot 10^{-4}$ auf 0° C extrapoliert. Die Werte sind in Tab. 1 enthalten. Die Schrumpfung des Kristallvolumens mit zunehmender Kettenlänge ist verständlich, denn eine CH_3-Endgruppe hat einen größeren Raumbedarf als ein CH_2-Kettenglied. Da zwei benachbarte Endgruppen mehr Raum benötigen, als auf zwei Gitterplätzen zur Verfügung steht, werden zwischen ihnen einige Störstellen frei bleiben. 1 g kurzer Moleküle enthält mehr Störstellen und ist bei vollständiger Kristallisation deshalb voluminöser als 1 g langkettiger. Das schlossen auch van Hook und Silver (19) aus den röntgenographischen Daten von Müller (23).

Tabelle 1

Spezifisches Volumen von n-Paraffinen bei 0° C

Kettenlänge	$\gamma_e = \frac{2}{P}$	v_0	Autor
C_{14}	0,143	1,127	nach Hook und Silver extrapoliert
C_{18}	0,111	1,100	eigene Messung
C_{28}	0,071	1,060	
C_{1430}	0,000	0,992	nach Bunn extrapoliert

g) Kettenlängenabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten

Die Werte der von uns dilatometrisch bestimmten Volumenausdehnungskoeffizienten verschiedener n-Paraffine sind in Tab. 2 zusammengestellt. Unsere Ergebnisse werden durch die Ausdehnungskoeffizienten bestätigt, welche sich aus den Dichtemessungen von Seyer und Morris (24) am C_{32} und den von Bunn und Alcock (2) röntgenographisch bestimmten Abmessungen der Polyäthylen-Elementarzelle ergeben. Das Diagramm in der Arbeit von Seyer, Patterson und Keays (25) zeigt gleichfalls, wie α in der Reihe C_{16}—C_{34} mit steigender Kettenlänge abnimmt.

Der Volumenausdehnungskoeffizient kristalliner Paraffine nimmt also mit steigender Kettenlänge ab, was Ueberreiter und Kanig (22) auch am Polystyrol beobachteten. Ueberreiter und Nens (26) haben die Änderungen der thermokinetischen Bewegungen in einer polymerhomologen Reihe

Tabelle 2

Kettenlängenabhängigkeit des Volumenausdehnungskoeffizienten

P	α	Temperaturbereich	Autor
28	$7 \cdot 10^{-4}$	— 20 bis + 40° C	Ueberreiter u. Orthmann
45	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	— 20 bis + 20° C	
65	$5{,}4 \cdot 10^{-4}$	— 20 bis + 20° C	
110	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	— 20 bis + 20° C	
1430	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	+ 20 bis + 80° C	
32	$5{,}7 \cdot 10^{-4}$	+ 20 bis + 50° C	Seyer und Morris
∞	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	+ 20 bis + 100° C	Bunn und Alcock

mit wachsender Kettenlänge beschrieben, woraus sich die Abnahme der Ausdehnungskoeffizienten erklärt: Das feste Monomere kann noch in allen drei Richtungen des Raumes schwingen, sein Volumenausdehnungskoeffizient setzt sich aus den drei linearen der einzelnen Raumrichtungen zusammen. Mit steigender Kettenlänge wird an Stelle des gesamten Moleküls das Kettenglied zur thermokinetischen Einheit, und infolge der gegenseitigen Kopplung durch Hauptvalenzen bildet sich auf dem Makromolekül eine stehende Welle aus. Die Schwingungen der Glieder in Richtung der Makromolekülachse fallen dann fort. Der Ausdehnungskoeffizient eines makromolekularen Stoffes setzt sich daher nur noch aus zwei linearen Anteilen zusammen, desjenigen der Schwingungen in der Kettenebene senkrecht zur Makromolekülachse und der Drillschwingungen senkrecht zur Kettenebene. Da die Drillschwingung im Einfriergebiet einschläft, besteht der Volumenausdehnungskoeffizient im eingefrorenen Polymeren nur noch aus dem einen linearen Ausdehnungskoeffizienten, welcher der linear polarisierten Schwingung in der Kettenebene entspricht. Oberhalb der Einfriertemperatur kommt dann der zweite lineare Anteil der Drillschwingung senkrecht zur Kettenebene hinzu und erzeugt bei amorph erstarrenden Hochpolymeren den Knick auf der Volumen-Temperaturkurve.

In einer Reihe homologer Polystyrole beginnt die für Makromoleküle charakteristische Drillschwingung des Kettengliedes an Stelle der Rotation des gesamten Moleküls [Ueberreiter (18)] bereits beim Dimeren infolge der sterischen Behinderung der Rotation durch die Benzolringe. Im kristallisierten Paraffin hingegen können, wie Müller (23) zeigte, kurze Ketten dicht unterhalb des Schmelzpunktes noch um ihre Längsachse rotieren. Erst bei größeren Kettenlängen beginnen die für Polystyrol und ähnliche Polymere charakteristischen Drillschwingungen. Sie werden beim Polystyrol bereits an der Einfriertemperatur angeregt, bei hochmolekularen Paraffinen erst in der Nähe des Schmelzpunktes im Aufschmelzbereich, oberhalb derjenigen Temperatur, bei welcher Einfriererscheinungen bei Verhinderung der Kristallisation zu erwarten wären. Der Ausdehnungskoeffizient setzt sich dann ebenfalls nur aus zwei linearen Anteilen zusammen; denn die Länge des Makromoleküls bleibt, wie geschildert, konstant, im Gegensatz zu den kurzen rotierenden Ketten können hochpolymere nicht mehr in Richtung der Achse schwingen.

Trägt man die Ausdehnungskoeffizienten aus Tab. 2 gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man eine Gerade mit der Formel

$$\alpha \cdot 10^4 = 3{,}8 + \frac{90}{P}$$

Nach dieser Beziehung läßt sich das zu jeder Kettenlänge gehörende α bestimmen. Für C_{200} ergibt sich α zu $4{,}2 \cdot 10^{-4}$, für C_∞ zu $3{,}8 \cdot 10^{-4}$, Man kann also bei Berechnung des Ordnungsgrades den Durchschnittswert $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$ benützen, da die Kettenlänge technischer Polyäthylene meistens größer als $P = 200$ ist; die Genauigkeit der Rechnung wird dadurch nicht spürbar verschlechtert.

h) Kettenlängenkorrektur der Berechnung des Ordnungsgrades

Berechnet man den Ordnungsgrad eines teilkristallinen linearen Polymeren, so darf man, um richtige Aussagen machen zu können, sich nur auf den seiner Kettenlänge entsprechenden Paraffinkristall beziehen. Auf diese Weise berücksichtigt man die Kettenlängenabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten und die endgruppenbedingte Volumenvergrößerung. Diese Korrektur ist bei Molekülen von weniger als 200 C-Atomen nötig, bei den längeren darf man ohne weiteres das endgruppenfreie Kristallvolumen, die röntgenographisch bestimmte Elementarzelle, sowie den röntgenographisch bestimmten Ausdehnungskoeffizienten zum Vergleich heranziehen. Legt man zur Berechnung des Ordnungsgrades eines hochmolekularen Polyäthylens das Volumen und den Ausdehnungskoeffizienten eines kurzkettigen Paraffins, wie etwa das des C_{28}, zugrunde, so erhält man zu hohe Werte. Auf eine ähnliche Erscheinung dürften die verhältnismäßig hohen Werte von Raine, Richards und Ryder (7) zurückzuführen sein. Sie bestimmten die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Polyäthylen, berechneten hieraus den Unterschied der Wärmeinhalte fester und flüssiger Substanz, und durch einen Vergleich mit der Schmelzwärme normaler n-Paraffine erhielten sie den Ordnungsgrad. Nun hat ein Kristall mit Endgruppen infolge seiner Fehlstellen eine geringere Schmelzwärme als ein „ide-

aler" endgruppenfreier Kristall. Eine Berechnung auf der Grundlage des unkorrigierten Ergebnisses liefert daher zu hohe Werte. Der Fehler wird ungefähr der gleiche sein wie bei einer Vernachlässigung der Volumenkorrektion; denn es ergeben sich dann ebenfalls Werte von 75–80%, dem Wert von Raine, Richards und Ryder (7) von ca. 75% entsprechend.

i) Beeinflussung des Ordnungsgrades durch die Vorbehandlung

Beim Kaltverstrecken von Polyäthylen tritt eine bedeutende Zunahme der Festigkeit, sowie eine Änderung der optischen Eigenschaften auf. Man führte das zunächst auf eine Vergrößerung des kristallinen Anteils zurück; das ist aber nicht der Fall. Wie die Zahlen in Tab. 3 zeigen, ist er innerhalb der Fehlergrenzen (ca. 5%) von der Vorbehandlung unabhängig, der Prozentsatz kristallisierter Substanz ändert sich also nicht. Während des Verstreckens werden die Makromoleküle und damit auch die Kristallite, die zunächst regellos verstreut liegen, in Richtung des wirkenden Zuges geordnet. Darauf beruht die zunehmende Auflösung der Ringe von Röntgenaufnahmen verschieden gedehnter Polyäthylene, worauf bereits von anderen Autoren hingewiesen wurde. Bei einer röntgenographischen Studie des Vorganges findet man einen Übergang von einer Pulver-Aufnahme zu einer Kristallaufnahme, wie dies aus den Arbeiten von Brown (27) und Hopkins, Baker und Howard (28) hervorgeht.

Nicht zu verwechseln ist hiermit der Mechanismus der Dehnungskristallisation von Polymeren, deren Schmelzpunkt unterhalb der Dehnungstemperatur liegt, wie bei Polyisobutylen oder Kautschuk.

Von einem technischen Polyäthylen, dem Lupolen S 15000 der BASF, $M_n = 34300$, $CH/CH_2 = 1/44$ (berechnet aus der Schmelzpunktsdepression s. w. u.) und $F = 113°$ C, ergaben unterschiedlich vorbehandelte Proben Ordnungsgrade bei 30° C, die in Tab. 3 eingetragen sind. Sehr zu beachten ist die Tatsache, daß sogar die Schockkühlung den volumetrisch bestimmbaren Ordnungsgrad nicht verringert. Das bestätigen auch die von Ueberreiter (18) aufgenommenen Röntgendiagramme von schockgekühltem und normal erstarrtem Polyäthylen. Aus alledem folgt, daß das Polyäthylenmakromolekül in der Schmelze auf keinen Fall stark geknäuelt sein kann; denn wie sollte es sich beim plötzlichen Erstarren so entfilzen, daß ein Ordnungsgrad von 55% zustande kommt. Das stimmt gut mit den röntgenographischen Messungen von Müller (29) überein, welcher ebenfalls eine beträchtliche Starrheit des Moleküls selbst langkettiger Paraffine findet.

Tabelle 3

Ordnungsgrade eines unterschiedlich vorbehandelten Polyäthylens bei 30° C.

a) Schmelzflußfaden, dann kalt verstreckt	54%
b) Schmelzflußfaden	54%
c) Normal erstarrt	55%
d) Schockgekühlt in flüssiger Luft	52%

III. Meßergebnisse und ihre Deutung

a) Ordnungsgrad unverzweigter Paraffine

Der wesentliche Unterschied zwischen Paraffinen und Polyäthylenen besteht in der Verzweigung der letzteren. Wählt man den Ausdruck „Verzweigung", so ist zu bedenken, daß die Zweige sehr kurz sein werden. Bei den Temperaturen der Hochdrucksynthese sind lange Seitenketten nicht beständig. Wie Oakes und Richards (14) zeigten, setzt der thermische Abbau nämlich gerade an den Verzweigungsstellen ein. Diese bestehen daher wahrscheinlich nur aus Methylgruppen. An Stelle von Verzweigungen spricht man daher besser von „Seitengruppen". Der Ordnungsgrad von Polyäthylen ist eine Funktion von Seitengruppenzahl und Kettenlänge. Zum Studium dieses Zusammenhanges ist es am besten, eine der beiden Variablen konstant zu halten; das ist bei der Seitengruppenzahl am einfachsten durchzuführen, wenn man gänzlich unverzweigte Polyäthylene, also n-Paraffine, betrachtet. Volumenmessungen von n-Paraffinen, deren Herstellung im experimentellen Teil beschrieben wurde, ergaben die Werte der Tab. 4 für die Kettenlängenabhängigkeit des Ordnungsgrades. Diese Werte bilden die obere Kurve in Abb. 2. Der Ordnungsgrad fällt von 100% bei niedrigmolekularem auf 88 % bei hochmolekularem Paraffin ab. Dieses Ergebnis stimmt

Tabelle 4

n-Paraffin	F in ° C	*Or* in % bei 20° C.
C_{28}	60	100
C_{35}	83	93
C_{45}	85	90
C_{65}	94	87
C_{110}	119	89
C_{1430}	132	88

gut mit der Erfahrung überein, daß es keine vollständig kristallisierte makromolekulare Substanz gibt. Das ist auf die Verschlaufung der langen Moleküle in der Schmelze zurückzuführen. Sie bewirkt, daß nach dem Abkühlen in den orientierten Bereichen Kristallite entstehen, während die restliche Substanz amorph bleibt. Auch die bei Zellulosen gemessenen Höchstwerte erreichen nur 70 bis 80% [Brill und Mark (30), Würstlin (31)].

b) Ordnungsgrad verzweigter Polyäthylene

Die von uns bei 20° C gemessenen Ordnungsgrade verschiedener Polyäthylene sind in Tab. 5 zusammengestellt und in Abb. 2 aufgetragen. Während bei unverzweigten Paraffinen (obere Kurve) die Ordnung mit der Kettenlänge abnimmt, nähern die Polyäthylen-Werte sich mit wachsendem Molekulargewicht von unten einem Grenzwert, wie man trotz der Fehlerstreuung erkennt. Die Abhängigkeit des Ordnungsgrades von der Kettenlänge läßt sich durch die in der Abb. 2 gestrichelt gezeichnete empirische Kurve

$$Or = 60 - \frac{3000}{P} \quad (Or \text{ in } \%,\ P > 100)$$

Tabelle 5

Ordnungsgrad fraktionierter Polyäthylene. Meßergebnisse

M	P	F	% Or bei 20° C.
990	71	45° C	25
1 100	79	65° C	34
1 160	83	65° C	42
2 400	171	72° C	40
2 400	171	63° C	36
2 500	179	68° C	40
2 600	187	85° C	46
2 900	207	74° C	47
3 000	214	78° C	43
3 400	242	62° C	33
3 800	272	97° C	50
4 800	342	98° C	59
5 400	385	98° C	59
6 400	460	101° C	52
7 500	533	101° C	52
7 900	563	101° C	50
9 300	665	103° C	51
11 000	782	104° C	52
12 600	900	107° C	52
18 600	1 330	107° C	58
19 000	1 360	110° C	56
22 400	1 600	109° C	57
23 400	1 670	109° C	58
28 600	2 040	109° C	61
33 700	2 410	110° C	57
40 000	2 860	114° C	57
41 400	2 960	113° C	55
42 800	3 060	114° C	54
44 700	3 190	112° C	56
70 000	5 000	113° C	59

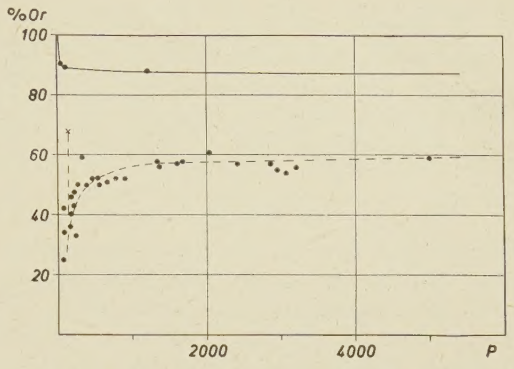

Abb. 2. Ordnungsgrad von Polyäthylen
Obere Kurve: n-Paraffine
• : fraktioniertes Polyäthylen
$Or = 60 - 3000/P$ (Or in %)
• → +: Zunahme von Or bei Entzweigung

angenähert beschreiben. Dieses unterschiedliche Verhalten kann auf die Seitengruppen der Polyäthylene zurückgeführt werden.

Polyäthylen kristallisiert im Paraffingitter, wie Bunn (1) zeigte. Eine neu auftretende Seitengruppe fügt sich daher nicht in das Gitter ein und hat die Ausbildung eines amorphen Bezirkes zur Folge. Es ist deshalb mit zunehmender Verzweigung eine Abnahme des Ordnungsgrades zu erwarten. Das konnte auf Grund der Messungen des Verzweigungsgrades einer großen Anzahl technischer Polyäthylene unterschiedlichen Molekulargewichtes, die Harris (17) durchführte, geprüft werden. In Abb. 3 sind die von ihm gefundenen Werte des Abstandes z zweier Seitengruppen gegen die Wurzel aus der Kettenlänge aufgetragen. Es läßt sich erkennen, daß der Abstand um so größer ist, also um so weniger Seitengruppen vorhanden sind, je länger die Kette ist.

Das kann man mit Hilfe der Betrachtung des Makromoleküls als schwingende Saite (26, 32) erklären. In der Schmelze verhält sich ein Polyäthylenmakromolekül wie eine in Schwingungen versetzte Saite, wobei es

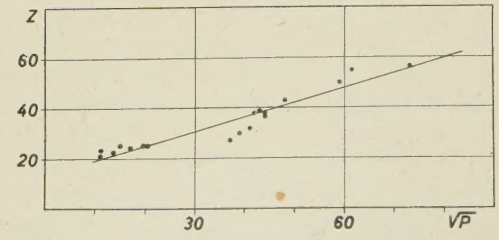

Abb. 3. Kettenlängenabhängigkeit des Seitengruppenabstandes z (nach Messungen von Harris)
$z = 13{,}5 + 0{,}573\ \sqrt{P}$

im Gegensatz zu dieser im Ruhezustand geschlängelt und nicht gestreckt zu denken ist. Die Seitengruppen werden an den Schwingungsbäuchen, den Stellen stärkster Anregung, sitzen, denn durch ihre Schleuderwirkung können sie die meiste Energie aufnehmen. Die Knotenzahl, welche der Zahl der Bäuche gleicht, ist der Wurzel aus der Kettenlänge proportional (32), also müßte es der Abstand zwischen zwei Seitengruppen ebenfalls sein. Die Abb. 3 beweist die Richtigkeit dieser Vorstellung. Die Punkte folgen der nach Gauß ausgeglichenen Beziehung

$$z = 13{,}5 + 0{,}573\sqrt{P}.$$

Darüber hinaus wird diese Deutung durch den Befund bestätigt, daß die auf Grund von Schmelzviskositätsmessungen an Polyäthylenen (32) errechneten Knotenabstände befriedigend mit den Seitengruppenabständen, die aus Ultrarotmessungen gefolgert werden, übereinstimmen, wie Tab. 6 zeigt.

Tabelle 6

Molekulargewicht	z aus Schmelzviskositäten	Molekulargewicht	z aus Ultrarotmessungen
37 600	50	47 000	50
10 200	18	10 000	25 (interpol.)

Zur Aufstellung einer Formel für die Abhängigkeit des Ordnungsgrades von der Seitenkettenzahl gelangt man auf Grund folgender Überlegung: Ein großes kettenförmiges Makromolekül ist infolge der Verschlaufung nie hundertprozentig geordnet, sondern erreicht nur einen maximalen Ordnungsgrad G, der bei Paraffinen 88% beträgt. Dieser wird durch die Seitengruppen noch herabgesetzt; denn durch jede werden benachbarte Ketten eine gewisse Strecke weit auseinandergedrängt. Es entsteht daher zwangsläufig eine Anzahl kleiner, nicht kristallisierfähiger Bezirke s längs des Makromoleküls, deren Summe der kristallisationsunfähige Anteil S ist.

Der Ordnungsgrad Or wird nun dem Verhältnis noch kristallisierfähiger C-Atome zur Gesamtzahl der C-Atome des Makromoleküls proportional sein. Man erhält also:

$$Or = G\frac{P-S}{P} \text{ (in \%)}$$

mit S = nicht kristallisierfähiger Anteil des Makromoleküls, ausgedrückt in C-Atomen,
P = Kettenlänge, ausgedrückt in C-Atomen,
G = maximal infolge Verschlaufung erreichbarer Ordnungsgrad, ausgedrückt in Prozent.

Mit $S = s \cdot f$, wobei s die Seitengruppenzahl und f deren Störungsbreite bedeutet, sowie $s/P = \gamma$, dem Seitengruppenverhältnis des Makromoleküls, erhält man:

$$Or = G(1 - \gamma f)$$

Diese Aussage unterliegt aber einer Einschränkung: Haben nämlich alle Kettenglieder eine Seitengruppe ($\gamma = 1$), so ist die Substanz wieder mit allen Gliedern kristallisierfähig. Als störend ist daher stets die in der Minderzahl vorhandene Kettengliederart anzusehen. Hätten beispielsweise 90% der Kettenglieder Seitengruppen, so wäre das Seitengruppenverhältnis $\gamma = 0{,}1$, denn nun unterbrechen die 10% C-Atome ohne Seitengruppen die Gleichmäßigkeit des Kettenaufbaus und bilden ihrerseits ein Kristallisationshindernis. Die Funktion $Or = f(\gamma)$ hat daher einen Definitionsbereich $0 \leqq \gamma \leqq 0{,}5$. Das veranschaulichen gut die Mischpolymerisate Polyäthylen-Isobutylen. Mit zunehmendem Isobutylengehalt und damit wachsendem Verhältnis statistisch verteilter Seitengruppen nimmt der Ordnungsgrad ab. Besitzt die Kette nur noch Seitengruppen in regelmäßiger Anordnung, reines Polyisobutylen, so läßt sie sich wieder gut kristallisieren.

Eine weitere Bedingung für die Betrachtung der Seitengruppenabhängigkeit des Ordnungsgrades ist die unregelmäßige Verteilung der Seitengruppen, so daß nicht doch noch eine Gitterbildung infolge einer entsprechend größeren Elementarzelle eintreten kann. Beim Pentan und seinen Isomeren kristallisieren beispielsweise die reinen Stoffe vollständig, während ihr Gemisch, das Thermometerpentan, amorph erstarrt.

Die Richtigkeit der Formel für den Ordnungsgrad läßt sich an den gemessenen Werten prüfen. Um die numerischen Werte von f auszurechnen, entnimmt man Abb. 2 den Wert für Or, G und P und Abb. 3 das Seitengruppenverhältnis $\gamma = 1/z$, sie sind in Tab. 7 zusammengestellt. Die Werte für

Tabelle 7

P	G in %	Or in %	γ	f
5 000	88	59	$1{,}75 \cdot 10^{-2}$	18,9
4 000	88	59	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$	17,2
3 000	88	58,5	$2{,}18 \cdot 10^{-2}$	15,4
2 000	88	58	$2{,}56 \cdot 10^{-2}$	13,3
1 500	88	57,5	$2{,}88 \cdot 10^{-2}$	12,1
1 000	88	56	$3{,}22 \cdot 10^{-2}$	11,3
800	88	55	$3{,}45 \cdot 10^{-2}$	10,8
600	88	53	$3{,}70 \cdot 10^{-2}$	10,8
400	88,5	50	$4{,}00 \cdot 10^{-2}$	10,9
200	89	40	$4{,}55 \cdot 10^{-2}$	12,1
100	89	25	$4{,}55 \cdot 10^{-2}$	14,2

G sind aus den Meßdaten der Tab. 4 interpoliert. Aus der letzten Spalte der Tab. 7 ersieht man, daß f, die Störungsbreite, 11 bis 19 C-Atome beträgt. Erst beim 6. bis 10. Kettenglied hinter der Seitengruppe haben sich die beiden Makromoleküle wieder soweit einander genähert, daß eine Kristallisation möglich ist. Dieses vernünftige Ergebnis spricht für die Richtigkeit des Ansatzes.

Trägt man f in Abhängigkeit von der Kettenlänge P auf, so erkennt man in Abb. 4, daß die Kurve $f = \varphi(P)$ ein Minimum durchläuft, das im Bereich von 700 C-Atomen liegt. Das läßt sich durch eine Überlagerung zweier Wirkungen erklären:

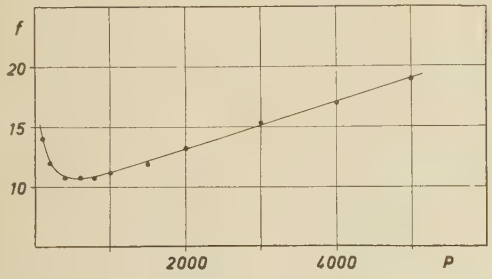

Abb. 4. Kettenlängenabhängigkeit der Störungsbreite f

1. Damit ein kristallisierter Bereich entstehen kann, muß zwischen den beiden Störbereichen eine Mindestzahl kristallisationsfähiger Kettenglieder vorhanden sein. Wird ihre Anzahl zu gering, dann bleibt das gesamte Gebiet zwischen beiden Seitengruppen amorph. Der amorphe Anteil nimmt zu und äußert sich in der Rechnung als scheinbare Störungsbreitevergrößerung. Da bei Polyäthylen mit abnehmendem Molekulargewicht die Zahl der Seitengruppen zunimmt, deren gegenseitiger Abstand also abnimmt, ist die scheinbare Zunahme der Störungsbreite unterhalb einer bestimmten Kettenlänge erklärt.

2. Andererseits nimmt die innere Spannung eines Makromoleküls mit der Kettenlänge zu (32). Die gespannte Kette kann sich nun den Störungshöckern, den CH_3-Seitengruppen, nicht so gut anschmiegen, die Störungsbreite wächst deshalb mit der Kettenlänge. Diese Wirkung verstärkt sich durch eine weitere. Je größer der Störstellenabstand ist — und bei langen Molekülen ist der Seitengruppenabstand groß —, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine Störstelle mit der eines anderen Moleküls zusammentreffen wird. Zwei in nebeneinanderliegenden Makromolekülen auf der gleichen Seite benachbart liegende Seitengruppen haben aber fast die Wirkungsbreite einer einzelnen. Diese gegenseitige Aufhebung der Störung wird um so seltener vorkommen, je größer die Kettenlänge ist. Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt daher die Störungsbreite zu.

c) Thermischer Abbau an den Seitengruppen

Oakes und Richards (14) zeigten, wie man Polyäthylene durch thermischen Abbau teilweise entzweigen kann. Das Makromolekül wird am substituierten Kohlenstoffatom gespalten, aus einem langkettigen entstehen eine große Anzahl kurzkettiger mit geringerem Verzweigungsgrad, je nach Erhitzungsdauer und -temperatur. Dieses Verhalten ist aus der Vorstellung des Makromoleküls als schwingender Saite verständlich. Ein wie eine Saite schwingendes Makromolekül wird am wahrscheinlichsten an den Stellen stärkster thermischer Anregung zerplatzen. Das sind die „Schwingungsbäuche", an denen sich die Seitengruppen befinden.

Das Modell erklärt auch den von Oakes und Richards (14) diskutierten Befund, daß n-Paraffine und kurze Polyäthylenmoleküle viel hitzebeständiger sind als lange. Bei kurzen Ketten sind die Schwingungsknotenabstände geringer als bei langen, dementsprechend ist auch die Schwingungsamplitude kleiner. Die Amplitude kann als ein Maß für den Energieinhalt angesehen werden. Die zur Trennung einer Hauptvalenzbindung notwendige Energie wird bei statistischer Verteilung der Amplituden bei kurzen Ketten viel seltener erreicht werden, der Abbau ist geringer. Er wird daher bei gleicher Temperatur um so langsamer werden, je geringer das jeweilige mittlere Molekulargewicht im Verlauf der Reaktion wird. Schließlich kommt er praktisch zum Stillstand, wenn die Wellenbewegung auf dem Molekül erloschen ist und es als Ganzes rotiert. Das zeigen auch die Kurven von Oakes und Richards (14).

d) Ordnungsgrad thermisch entzweigter Polyäthylene

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, setzen Seitengruppen den Ordnungsgrad herab. Ein entzweigtes Polyäthylen sollte daher einen erheblich verbesserten Ordnungsgrad aufweisen, wie Matthews, Peiser und Richards (5) in der Tat finden. Sie bestimmten den Ordnungsgrad von Proben verschiedensten Molekulargewichtes, die durch thermischen

Abbau aus einem einzigen hochmolekularen Polyäthylen hergestellt wurden. Ihr Ausgangsprodukt war Alkathene 7 der ICI, welches nach Harris (17) ein Molekulargewicht von 28000 und eine Verzweigung auf 36 Kettenglieder aufweist. Bei einer Abnahme des Molekulargewichtes der Abbauprodukte von 12000 auf 2000 steigt der Ordnungsgrad um 10% an. Bei ganz kurzen Ketten fällt er dann steil ab. Das ist auf das Vorhandensein und Neuauftreten von Doppelbindungen in den niedrigmolekularen Abbauprodukten zurückzuführen, welche die Paraffinähnlichkeit und damit Kristallisationsbereitschaft verringern.

Auch wir konnten sein Ergebnis bestätigen. Wir erhitzten ein hochmolekulares Polyäthylen im evakuierten Bombenrohr 24 Stunden auf 360° C und erhielten eine dunkelbraune Substanz. Nach der Fraktionierung ergab sich als Hauptanteil eine elfenbeinfarbene Substanz mit einem kryoskopischen Molekulargewicht von $M_n = 1500$ und einem Ordnungsgrad $Or = 62\%$ bei 20° C. Dieser in Abb. 2 eingetragene Wert liegt rund 30% höher als der für ein normales Polyäthylen dieser Kettenlänge zu erwartende, so die Richtigkeit dieser Anschauung bestätigend. Unser Wert liegt viel niedriger als der von Matthews, Peiser und Richards (5), da wir ein anderes Meß- und Auswertungsverfahren benutzten, wie im Vorangehenden geschildert wurde.

e) Schmelzpunktsabhängigkeit des Ordnungsgrades

Es ist weiterhin von großem Interesse, sowohl eine Aussage über den zu erwartenden Ordnungsgrad als auch die wahrscheinliche Seitengruppenzahl eines Polyäthylens machen zu können.

Da der Schmelzpunkt und auch der Ordnungsgrad vor allem durch den Seitengruppenanteil des Makromoleküls bedingt wird, läßt sich eine Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt und dem bei 20° C zu erwartenden Ordnungsgrad folgendermaßen auffinden: Die in Abb. 2 aufgezeichnete Kettenlängenabhängigkeit des Ordnungsgrades ist durch die gestrichelt eingezeichnete Kurve

$$Or = 60 - \frac{3000}{P} \quad (Or \text{ in } \%,\ P < 100)$$

darstellbar. Durch eine ähnliche Beziehung läßt sich der Schmelzpunkt als Funktion der Kettenlänge beschreiben, wie Abb. 5 zeigt. Es ist

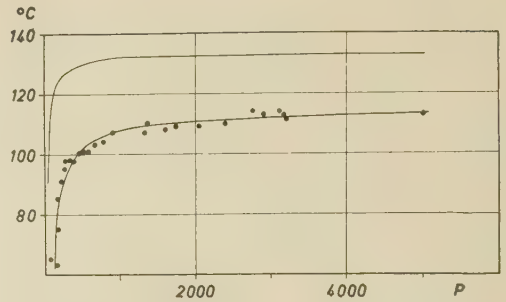

Abb. 5. Kettenlängenabhängigkeit des Schmelzpunktes F
Obere Kurve: n-Paraffine nach Garner, Bibber und King
Untere Kurve: Polyäthylene $F = 114 - \frac{6500}{P}$
(F in ° C)

$$F = 114 - \frac{6500}{P} \quad (P > 100)$$

Durch Kombination beider Gleichungen ergibt sich

$$Or = 7 + 0{,}46\,F \quad (Or \text{ in } \%,\ F \text{ in } ^\circ\text{C})$$

Diese Beziehung läßt sich dadurch prüfen, daß man die zu einer bestimmten Kettenlänge gehörigen Ordnungsgradwerte gegen ihren Schmelzpunkt aufträgt. Abb. 6 zeigt,

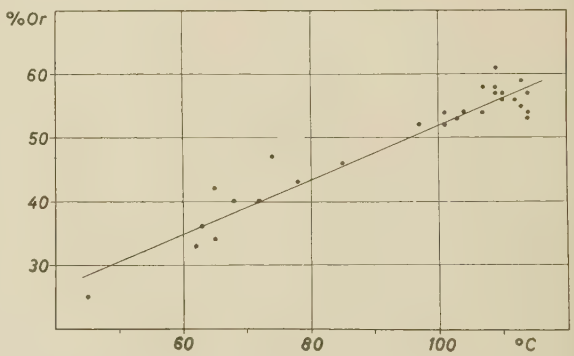

Abb. 6. Schmelzpunktsabhängigkeit des Ordnungsgrades: $Or = 9{,}3 + 0{,}427\,F$ (Or in %, F in °C)

daß als erste Näherung eine Gerade zu verwenden ist, welche nach ihrer Ausgleichung die Formel

$$Or = 9{,}3 + 0{,}427\,F \quad (Or \text{ in } \%,\ F \text{ in } ^\circ\text{C})$$

besitzt. F in ° C ist die Schmelztemperatur der betreffenden Kette. Die gute Übereinstimmung der beiden Formeln beweist außerdem, daß die beiden Näherungsfunktionen zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit des Schmelzpunktes und des Ordnungsgrades richtig angesetzt sind. Die starke Streuung der Werte in Abb. 6 beruht darauf, daß der Einfluß der Seitengruppen auf den Schmelzpunkt vernachlässigt worden ist.

f) Seitengruppenabhängigkeit des Schmelzpunktes

Der Schmelzpunkt F des verzweigten Polyäthylens ist eine Funktion seiner Seitengruppenzahl. In erster Näherung ist umgekehrte Proportionalität zu erwarten. Entnimmt man für jedes Molekulargewicht aus Abb. 3 den Verzweigungsgrad und aus Abb. 6 die entsprechende Schmelztemperatur F, dann erhält man die Kurve in Abb. 7, welche in der Tat eine Hyperbel ist.

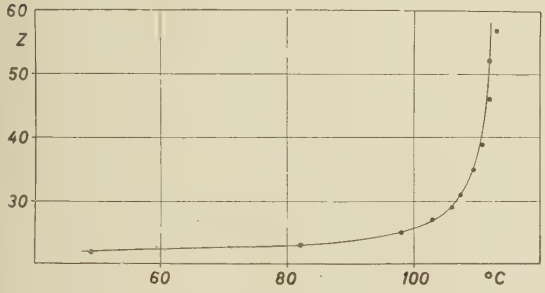

Abb. 7. Seitengruppenabstand z als Funktion des Schmelzpunktes F

$$z = 21 + \frac{64}{114 - F}$$

Diese läßt sich durch die Formel

$$z = 21 + \frac{64}{114 - F} \quad (F < 114°)$$

beschreiben. Infolge der geringen Zahl der uns zur Verfügung stehenden Meßwerte ist ihr Geltungsbereich nur für ein $F < 114°$ C gesichert. z bedeutet, wie in Abb. 3, den Abstand zweier Seitengruppen im Makromolekül. Außerdem muß hierbei die Voraussetzung zutreffen, daß der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und der Seitenkettenzahl der Polyäthylene von Harris (17) denen unserer Polyäthylene (Lupolene der BASF) entspricht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, Herrn Professor Dr. H. Hopff für die Präparate aus der BASF Ludwigshafen und der Krupp-Kohlechemie für die technischen Hartparaffine.

Zusammenfassung

1. Es wurden die spezifischen Volumina von n-Paraffinen, von fraktionierten und von thermisch abgebauten Polyäthylenen im Temperaturintervall von − 30 bis + 150° C gemessen.

2. Der Ordnungsgrad der Substanzen wird aus der Volumen-Temperatur-Kurve nach der Beziehung

$$Or = (v_{am} - v) : (v_{krist} - v_{am})$$

berechnet.

3. Das spezifische Volumen eines vollständig kristallinen Paraffins bei 0° C läßt sich nach der Formel

$$v_0 = 0{,}992 + 0{,}98\,\gamma_E$$

als Funktion seiner Mole Endgruppen darstellen.

4. Der Volumenausdehnungskoeffizient nimmt mit steigender Kettenlänge nach der Beziehung

$$\alpha \cdot 10^4 = 3{,}8 + \frac{90}{P}$$

ab. Bis $P \leqq 200$ müssen beide Korrekturen bei der Berechnung von Or berücksichtigt werden.

5. Durch Schockkühlung oder Hochverstrecken wird der kristalline Anteil eines festen Polyäthylens innerhalb der Fehlergrenze von 5% nicht geändert, sondern nur die Orientierung der Kristallite zueinander.

6. Der Ordnungsgrad von n-Paraffinen verringert sich mit zunehmender Kettenlänge von 100% auf 88%, da sich die Makromoleküle infolge ihrer Verfilzung nicht mehr in ihrer ganzen Länge in ein Gitter einordnen können.

7. Polyäthylene besitzen im Gegensatz zu n-Paraffinen Seitengruppen, deren Anzahl mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, was man mit Hilfe der Betrachtung des Makromoleküls als schwingende Saite erklären kann. Auf Grund der Seitengruppenbestimmung aus dem Ultrarotspektrum von Harris läßt sich eine Beziehung zwischen dem Seitenkettenabstand z und der Kettenlänge P aufstellen. Es ist

$$z = 13{,}5 + 0{,}573\,\sqrt{P}.$$

8. Der gegenüber den n-Paraffinen geringere Ordnungsgrad der Polyäthylene wird durch die Anzahl der Seitengruppen bestimmt, die nicht in das Paraffingitter passen. Es läßt sich eine Beziehung zwischen dem Ordnungsgrad und dem Seitengruppenanteil des Makromoleküls aufstellen:

$$Or = G\,(1 - \gamma f)$$

Die Störungsbreite f gibt an, wieviel Kettenglieder durch eine Seitengruppe an der Kristallisation gehindert werden und dadurch den trotz Verfilzung erreichbaren Grenzwert G herabsetzen. f ist vom Molekulargewicht abhängig und beträgt im Mittel 16 C-Atome.

9. Es werden Seitengruppen thermisch abgespalten, wodurch eine Erhöhung des Ordnungsgrades festgestellt wird. Lange Ketten sind thermisch instabiler als kurze, was durch die Wellenbewegung des Makromoleküls erklärt wird.

10. Sowohl der Schmelzpunkt als auch der Ordnungsgrad der Polyäthylene ist durch die Seitengruppenzahl bedingt, die ihrerseits kettenlängenabhängig ist. Angenähert gilt

$$Or = 60 - \frac{3000}{P}$$
$$F = 114 - \frac{6500}{P} \quad (P > 100)$$

Es wird weiterhin empirisch die Beziehung

$$Or = 9{,}3 + 0{,}427\,F$$

gefunden, welche aus dem Schmelzpunkt F der Probe ihren bei 20° C zu erwartenden Ordnungsgrad berechnen läßt. Sie stimmt gut mit der Formel überein, welche durch Elimination von P aus beiden vorangehenden Gleichungen erhalten wird.

11. Der Seitengruppenabstand z eines Polyäthylens läßt sich als Funktion seines Schmelzpunktes F durch die Formel

$$z = 21 + \frac{64}{114 - F} \quad (F < 114)$$

beschreiben.

Literatur

1) Bunn, C. W., Trans. Far. Soc. **35**, 482 (1939).
2) Bunn, C. W. und T. C. Alcock, Trans. Far. Soc. **41**, 317 (1945).
3) Krimm, S., und V. A. Tobolsky, J. Pol. Sci. **VII**, 57 (1951).
4) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **120**, 3 (1951).
5) Matthews, J. L., H. S. Peiser und R. B. Richards, Acta Crystallographica **2**, 85 (1949).
6) Hunter, E. und C. W. Oakes, Trans. Far. Soc. **41**, 49 (1945).
7) Raine, H. C., R. B. Richards und H. Ryder, Trans. Far. Soc. **41**, 56 (1945).
8) Garner, W. E., K. van Bibber und A. M. King, J. Chem. Soc. (London), **1931**, 1533.
9) Eggloff, G., Phys. Constants of Hydrocarbons (New York 1939).
10) Meyer, K. H. und A. van der Wyk, Helv. Chim. Acta **20**, 1313 (1937).
11) Buckley, G. D., L. H. Cross, N. H. Ray, J. Chem. Soc. (London) **1950**, 2716.
12) Pichler, H. und H. Buffleb, Brennstoff-Chemie **21**, 285 (1940).
13) Ueberreiter, K., H. J. Orthmann und G. Sorge, Makrom. Chemie **8**, 21 (1952).
14) Oakes, W. G. und R. B. Richards, J. Chem. Soc. (London) **1949**, 2929.
15) Dienes, G. J. und H. F. Klemm, J. Appl. Physics **17**, 458 (1946).
16) H. Hopff, S. Goebel und R. Kern, Makrom. Chemie **4**, 240 (1950).
17) Harris, J., J. Pol. Sci. **VIII**, 353 (1952).
18) Ueberreiter, K., Angew. Chemie (im Druck).
19) van Hock, A. und L. Silver, J. Chem. Physics **10**, 686 (1942).
20) Tammann, G., Der Glaszustand (Leipzig 1933).
21) Price, F. P., J. Chem. Physics **19**, 973 (1951).
22) Ueberreiter, K. und G. Kanig, Z. Naturforschg. **6**, 551 (1951).
23) Müller, A., Proc. Roy. Soc. (London) **127**, 417 (1930).
24) Seyer, W. F. und W. Morris, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1114 (1939).
25) Seyer, W. F., R. F. Patterson und J. L. Keays, J. Am. Chem. Soc. **66**, 179 (1944).
26) Ueberreiter, K. und S. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951).
27) Brown, A., J. Appl. Physics **20**, 552 (1949).
28) Hopkins, D. L., W. D. Baker und J. D. Howard, J. Appl. Physics **21**, 206 (1950).
29) Müller, A., Proc. Roy. Soc. (London) **138**, 514 (1932).
30) Brill, R. und H. Mark, Z. Elektrochem. **55**, 202 (1951).
31) Würstlin, R., Z. angew. Physik **2**, 131 (1950).
32) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **126**, 140 (1952).

Aus der Meß- und Prüfabteilung der BASF Ludwigshafen/Rhein

Weichmacher-Wirksamkeit in Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Weichmacher

Von F. Würstlin und H. Klein

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. August 1952)

Über die Weichmachung hochmolekularer Substanzen durch äußere Weichmacher sind schon viele Arbeiten erschienen. Der weitaus größte Teil dieser Arbeiten beschäftigt sich jedoch entweder nur mit einzelnen technischen Weichmachern, die nicht genügend sauber und definiert sind oder mit rein technologischen Auswirkungen der Weichmacherzusätze. Aus diesen Untersuchungen ist für die Grundlagenforschung des Weichmacherproblems kaum etwas zu entnehmen. In einem geringeren Ausmaß liegen auch Untersuchungen vor, die für die Grundlagenforschung von Bedeutung sind. Man ist aber heute noch weit entfernt von einer grundsätzlichen Aufklärung der Weichmachung. Manche Seiten dieses Problems sind sogar kaum angetastet worden. Aus einer kürzlich erschienenen zusammenfassenden Arbeit von E. Jenckel (1), in der diese wenigen inhaltsreichen Arbeiten einer grundsätzlichen Erörterung unterzogen werden, geht klar hervor, daß es vor allem an Arbeiten mangelt, die das Problem durch systematische Variation der Weichmachungsmittel angehen. Solche Untersuchungen sind bisher nur mit geringer Variation der chemischen Konstitution der Weichmacher ausgeführt.

Die hier vorgelegte Untersuchung beschäftigt sich nur mit der einen Seite des Problems der Weichmachung, nämlich dem der Abhängigkeit der Weichmacher-Wirksamkeit von der chemischen Konstitution der Weichmacher. Die Ergebnisse zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen hochmolekularer Substanz und Weichmacher, jedoch nur bei Rechnung unter molaren Konzentrationsverhältnissen von hochmolekularer Substanz und Weichmacher, so daß die Voraussetzung besteht, daß als Weichmacher nur chemisch eindeutige Substanzen verwendet werden. Unter den hier verwendeten 89 Weichmachungs- und Lösungsmitteln finden sich aliphatische und aromatische Mono- und Dicarbonsäureester cyclischer und acyclischer Monoalkohole, lineare Polyester mit 4 Estergruppen, Äther, Ketone, Säureamide, Nitrile und Kohlenwasserstoffe.

Alle 89 in dieser Untersuchung verwendeten Weichmachungs- und Lösungsmittel sind analytisch reine Substanzen, die zu etwa 80% von uns hergestellt wurden*). Da die Produkte nur in kleinen Mengen hergestellt werden konnten, waren Verarbeitungen über Mischwalzen, Kneter usw. zur Gelatinierung der Weichmacher mit hochmolekularen Substanzen wie Polyvinylchlorid nicht möglich. Wir wählten deswegen Polyvinylazetat als hochmolekulare Substanz, da bei dieser Substanz sich die Gelatinierung auf einfachste Art ohne Materialverlust ausführen ließ. Für alle Untersuchungen wurde so ein unfraktioniertes Polyvinylazetat (Mowilith 30) vom Durchschnittsmolekulargewicht 33000 verwendet.

In der Untersuchung wurden die Weichmacher auf ihre Weichmacher-Wirksamkeit geprüft, was zwar nur die eine Seite des Weichmacher-Problems berührt, die aber zweifellos eine der wichtigsten ist. Die Aufgabe eines Weichmachers besteht darin, einen hochmolekularen Stoff weniger spröde zu machen, so daß er durch Zumischung von Weichmacher auch bei tieferen Temperaturen technisch verwendet werden kann, als dies bei dem reinen hochmolekularen Stoff der Fall wäre. Da die Einfriertemperatur den Übergangsbereich kennzeichnet zwischen starrem Glas und gummielastischem Zustand bzw. hochviskoser Schmelze, ist diese geeignet zur Bestimmung der Weichmacher-Wirksamkeit, wobei die Weichmacher-Wirksamkeit eines Weichmachers um so besser ist, je tiefer die durch den Weichmacherzusatz verursachte Einfriertemperatur der weichgemachten Mischung liegt. Ein Vergleich der Weichmacher-Wirksamkeit kann so an Hand der Einfriertemperatur bei gleicher Weichmacherkonzentration (gewichtsmäßig oder molar gerechnet) gezogen werden. Ähnlich der Einfriertemperatur lassen sich über die Dispersion des E-Moduls (1a) oder der Dielektrizitätskonstanten Temperaturen ermitteln (1, 5, 6), die in Abhängigkeit vom Weichmacherzusatz einen parallelen Gang mit der Einfriertemperatur zeigen. Da hier schon seit einigen Jahren Erfahrungen über die DK-Dispersion von hochmolekularen Substanzen und deren weichgemachte Mischungen vorliegen (7), wurde diese Methode bevorzugt, zumal sie auch noch eine Unterscheidung gestattet zwischen solvatisiertem und nicht solvatisiertem Weichmacher (8). Die folgenden Ergebnisse werden aber grundsätzlich nicht abhängig sein von der Meßmethode der Weichmacher-Wirksamkeit.

Schon mehrfach wurden Versuche gemacht, die Weichmacher-Wirksamkeit in Zusammenhang mit den Eigenschaften der reinen Weichmacher zu bringen. Auf Grund von experimentellen Ergebnissen an weichgemachten Polyvinylchlorid-Massen kam seinerzeit K. Leilich (9) rein empirisch zu der in der Zwischenzeit oft diskutierten Auffassung, daß für die Weichmacher-Wirksamkeit, gemessen an dem gleichen gewichtsmäßigen Verhältnis Polyvinylchlorid-Weichmacher die Viskosität des reinen Weichmachers von Bedeutung ist: Je niedriger die Viskosität, desto besser die Weichmacher-Wirksamkeit und je geringer die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des reinen Weichmachers, desto besser die Kältefestigkeit der damit hergestellten Weichmassen. An Hand des hier reichlich vorliegenden Zahlenmaterials können wir die Weichmacher-Wirksamkeit in Abhängigkeit von der Viskosität des reinen Weichmachers für weichgemachtes Polyvinylazetat nachprüfen. Die Abb. 1 zeigt so für 60 Lösungs- und Weichmachungsmittel die 20°-Werte der Viskosität der reinen Weich-

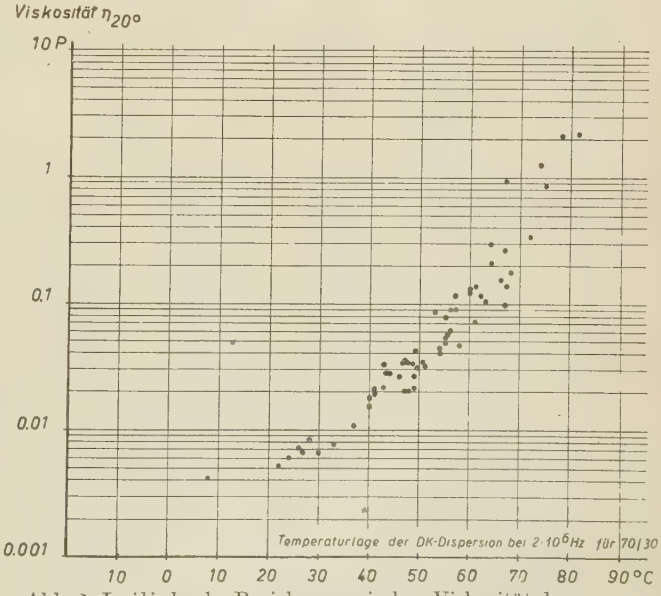

Abb. 1. Leilichsche Beziehung zwischen Viskosität des reinen Weichmachers und Weichmacher-Wirksamkeit

*) Für die Überlassung der restlichen Substanzen sind wir zu Dank verpflichtet den Herren Prof. Dr. Hopff, Dr. Krzikalla, Dr. Hölscher, Dr. Trieschmann, Dr. Frost, Dr. Rolker, Dr. Weickmann, Dr. Friederich, Dr. Günther und Dr. Herzog.

macher aufgetragen über der Temperaturlage der DK-Dispersion für das gewichtsmäßige Mischungsverhältnis 70/30 von Polyvinylazetat/Weichmacher. Ohne Zweifel läßt die Abbildung einen deutlichen Zusammenhang erkennen, nach dem tatsächlich die Weichmacher-Wirksamkeit um so größer wird (ausgedrückt in einer niedrigen Temperaturlage der DK-Dispersion), je niedriger die Viskosität des reinen Weichmachers ist.

Eine Erklärung dieses Verhaltens scheint in der folgenden Abb. 2 zu liegen, bei der in

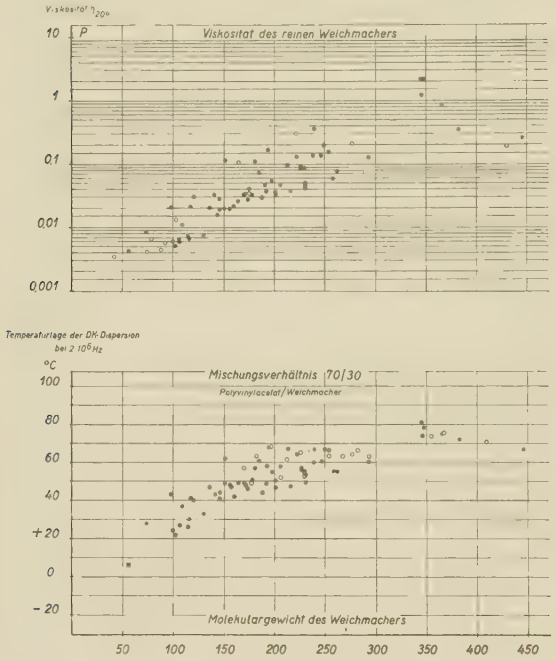

Abb. 2. Viskosität des reinen Weichmachers und Weichmacher-Wirksamkeit in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Weichmachers

beiden Darstellungen das Molekulargewicht der Lösungs- bzw. Weichmachungsmittel auf der Abszisse aufgetragen ist. Die obere Darstellung der Abb. 2 bringt die bei 20° C gemessene Viskosität der reinen Weichmacher als Funktion des Molekulargewichts und die untere Darstellung die Temperaturlage der DK-Dispersion für die Mischung 70/30 als Funktion des Molekulargewichts. Die auch in Abb. 1 verwendeten Werte sind in Abb. 2 als ausgefüllte Kreise gekennzeichnet. Beide Darstellungen zeigen eine ähnliche Kurventendenz, d. h. mit steigendem Molekulargewicht steigt sowohl die Viskosität als auch die Temperaturlage der DK-Dispersion an. Letzteres findet man deshalb, weil bei einem niederen Molekulargewicht des Weichmachers mehr Weichmachermoleküle in der Masse 70/30 vorliegen als bei einem Weichmacher mit höherem Molekulargewicht. Es ergibt sich mit niederem Molekulargewicht des Weichmachers eine stärkere Verschiebung der DK-Dispersion nach niederen Temperaturen als bei Weichmachern höheren Molekulargewichts. Die Abb. 1 ist so eine Zusammenfassung der beiden Darstellungen von Abb. 2 unter Eliminierung des Molekulargewichts.

Die überraschend saubere Bestätigung der Leilichschen Auffassung darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß es Ausnahmen von dieser Regel gibt. Es ist klar, daß kristalline Weichmacher und Lösungsmittel nicht in Abb. 1 enthalten sein können wie die folgenden Produkte, die in den weiteren Untersuchungen verwendet wurden.

Substanz	MG	SmP
Formanilid	121	50°
Diphenyläther	170	27°
Benzophenon	182	48°
Benzoesäure-Phenyl-Ester	198	70°
Sebazinsäure-di-Phenyl-Ester	354	34°
Adipinsäure-di-Benzyl-Ester	326	34°
Sulfondibuttersäure-di-Äthyl-Ester	294	29°
Sebazinsäure-di-β-Phenyläthyl-Ester	410	35°

Jenckel (1) macht auch darauf aufmerksam, daß nach Arbeiten von Aiken, Alfrey, Janssen und Mark hochpolymere Weichmacher sich ebenfalls nicht in diese Darstellung einfügen. Abgesehen von diesen Ausnahmen ist die Leilichsche Regel doch eine für den Techniker sehr gut brauchbare Faustregel, die ihm an Hand von Viskositätsmessungen mit reinen Weichmachern zeigt, was er etwa in bezug auf seine Weichmacher-Wirksamkeit erwarten kann. Die Leilichsche Regel geht auch konform mit der von A. J. Warner (10) ausgesprochenen Ansicht, daß die Temperaturlage der DK-Dispersion einer weichgemachten Mischung in linearer Abhängigkeit steht zu den entsprechenden Temperaturen der reinen hochpolymeren Substanz und des reinen Weichmachers. Auch dies ist eine Faustregel mit Ausnahmen, die nur verwendet werden kann, so lange keine nichtsolvatisierten Weichmacher auftreten (8).*)

Solche Regeln können, so wertvoll sie auch für den Anwendungstechniker sind, zur Grundlagenforschung des Weichmacher-Problems kaum etwas beitragen, da

*) Auch Schmieder und Wolf (1a) haben u. a. Versuche beschrieben, die eine Ausnahme von dieser Regel darstellen.

sie u. a. den molekularen Aufbau der Substanzen nicht berücksichtigen, was sich schon in dem verwendeten gewichtsmäßigen Konzentrationsmaß andeutet. Ein deutlicher Hinweis darauf, daß erst das molare Konzentrationsmaß zu wichtigen Erkenntnissen führt, ist in Abb. 3 zu sehen.

In den umfangreichen dielektrischen Untersuchungen an weichgemachten Polyvinylazetaten wurden für jedes Lösungs- und Weichmachungsmittel mehrere Mischungen mit Polyvinylazetat untersucht, um für jeden Weichmacher die Funktion $\Delta T = f(c)$ zu erhalten. Das reine Polyvinylazetat ergab mit $2 \cdot 10^6$ Hz eine DK-Dispersion bei 108° C. An Hand dieser Zahlen sollte zuerst der Einfluß des Molekulargewichts auf die Weichmacher-Wirksamkeit geprüft werden. In der Abb. 3 ist so die Temperaturlage der DK-Dispersion über dem Molekulargewicht des verwendeten Weichmachers aufgetragen, und zwar in der unteren Darstellung jeweils wieder für das konstante gewichtsmäßige Mischungsverhältnis 70/30 (identisch mit Abb. 2 unten!). In der oberen Darstellung ist dagegen die konstante molare Konzentration des Weichmachers $c = 0{,}1$ angenommen, d. h. 1 Weichmachermolekül auf 9 Grundeinheiten des Polyvinylazetates, also ein Verhältnis, bei dem noch kein nichtsolvatisierter Weichmacher auftritt. Die beiden Konzentrationsmaße sind identisch für das Molekulargewicht 330. Die untere Darstellung zeigt, wie schon besprochen, die Abnahme der Weichmacher-Wirksamkeit mit steigendem Molekulargewicht des verwendeten Weichmachers. Die obere Abbildung liefert nun auch tatsächlich den Beweis für die Richtigkeit dieser molaren Auslegung, da nämlich in der oberen Darstellung mit der konstanten molaren Konzentration $c = 0{,}1$ die Molekulargewichtsabhängigkeit in dem weiten Bereich der Molekulargewichte von ca. 50 bis 500 verschwunden ist. Die Meßpunkte der 89 Weichmacher und Lösungsmittel ordnen sich allerdings nicht auf einer waagerechten Geraden an mit der Ausdehnung von $\pm$ 1 bis 2° C, wie es der Genauigkeit der Meßpunkte entsprechen würde, sondern die Punkte liegen auf einem waagerecht liegenden Band zwischen etwa + 60 und + 80° C. Die Anordnung der Punkte auf einem Band ist bedingt durch eine funktionelle Abhängigkeit der Weichmacher-Wirksamkeit von der geometrischen Form des Weichmachermoleküls. Diese Abhängigkeit kommt klar zum Ausdruck in den beiden Tabellen 1 und 2.

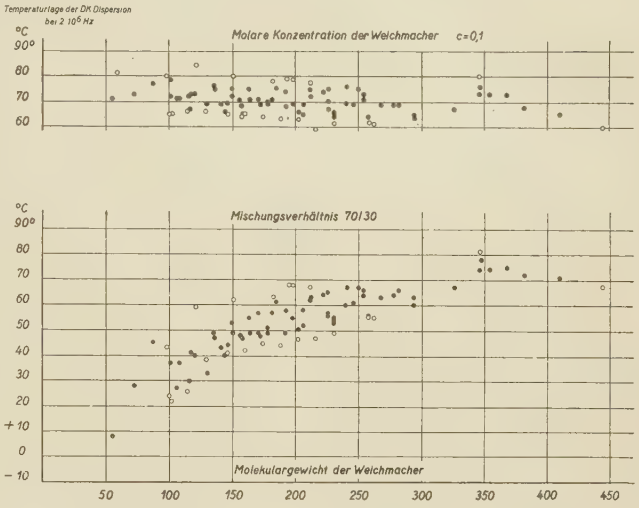

Abb. 3. Weichmachung von Polyvinylacetat. Weichmacher-Wirksamkeit in Abhängigkeit von Konstitution und Molekulargewicht

Tabelle 1

Weichmacher mit sterischer Behinderung der polaren Gruppen

Substanz	MG	DK-Dispersion b.° C mit $2 \cdot 10^6$ Hz
Monomethylformamid	59	81
Cyclohexanon	98	80
Formanilid	121	84
Anthranilsäure-Methyl-Ester	151	80
Benzophenon	182	78
o-Phthalsäure-di-Methyl-Ester	194	79
Benzoesäure-Phenyl-Ester	198	79
Benzoesäure-Benzyl-Ester	212	78
o-Phthalsäure-di-Benzyl-Ester	346	80

Tabelle 2

Weichmacher mit aliphatischer Bindung der polaren Gruppen

Substanz	MG	DK-Dispersion b. °C mit $2 \cdot 10^6$ Hz
Methylisobutylketon	100	65
Propionsäure-Äthyl-Ester	102	65
n-Butyron	114	66
N. N.-Dipropylformamid	129	66
Oxalsäure-di-Äthyl-Ester	146	65
N. N.-Dibutylformamid	157	64
Malonsäure-di-Äthyl-Ester	160	65
Bernsteinsäure-di-Äthyl-Ester	174	64
Glutarsäure-di-Äthyl-Ester	188	63
Adipinsäure-di-Äthyl-Ester	202	63
Pimelinsäure-di-Äthyl-Ester	216	60
Korksäure-di-Äthyl-Ester	230	62
Sebazinsäure-di-Äthyl-Ester	258	62
Thiodibuttersäure-di-Äthyl-Ester	262	62
1,2-Propandiol-di-(n-Butyladipiat)	444	60

In der Tabelle 1 sind die Weichmacher (angeordnet nach steigendem Molekulargewicht) angeführt, die am oberen Rand des Bandes liegen, d. h. schlechte Weichmacher-Wirksamkeit besitzen. Es sind alles Weichmacher, deren polare Gruppen entweder in oder direkt neben einer aromatischen Gruppe eingebaut sind oder nur aus einer polaren Gruppe bestehen. Die polare Gruppe jedes Weichmachermoleküls ist behindert, was sich bei der Solvatbindung durch geringere Weichmacher-Wirksamkeit bemerkbar macht.

In der Tabelle 2 sind die Weichmacher mit guter Weichmacher-Wirksamkeit enthalten, die an der unteren Grenze des Bandes liegen. Es sind alles Substanzen, in denen die polaren Gruppen aliphatisch gebunden sind, so daß die polaren Gruppen die größtmögliche Beweglichkeit eines Kettengliedes einer C—C-Reihe haben. Nahezu alle aliphatischen Mono- und Dicarbonsäure-Alkyl-Ester zeigen maximale Weichmacher-Wirksamkeit. Unter den Lösungsmitteln und Weichmachern finden sich mehrere Reihen, innerhalb welcher sich Übergänge von wenig wirksamen zu besser wirksamen Weichmachern abspielen, wenn nämlich sterisch wirkende Gruppen durch Zwischenbau von CH_2-Gruppen von der polaren Gruppe des Weichmachermoleküls entfernt werden. Dies ist z. B. der Fall bei

Substanz	MG	DK-Dispersion bei ° C
Benzoesäure-Phenyl-Ester	198	79
Benzoesäure-Benzyl-Ester	212	78
Benzoesäure-β-Phenyläthyl-Ester	226	75

wobei allerdings die untere Grenze des breiten Bandes nicht erreicht werden kann, da die Benzoesäure selbst ein sterisch wirksames Glied enthält. Der unteren Grenze kommt die folgende Reihe näher:

Substanz	MG	DK-Dispersion bei ° C
Sebazinsäure-di-Phenyl-Ester	354	73
Sebazinsäure-di-Benzyl-Ester	382	68
Sebazinsäure-di-Äthyl-Phenyl-Ester	410	65

Eine ähnliche Reihe ist auch mit den folgenden 3 aromatischen Äthern gegeben:

	MG	DK-Dispersion bei ° C
Diphenyläther	170	71
Dibenzyläther	198	69,5
Di-(β-Phenyläthyl)äther	226	67

Auffallend ist hier die gegenüber Benzophenon und Benzoesäure-Phenyl-Ester niedrigere Lage der DK-Dispersion des Diphenyläthers, die auf die relativ hohe Beweglichkeit der —0—-Bindung deutet.

Ist die sterische Behinderung der Estergruppen nur einseitig vorhanden wie bei den Benzoesäure-Alkyl-Estern, so erzielt man eine geringe Verbesserung der Weichmacher-Wirksamkeit durch Verlängerung des Alkyls.

	MG	DK-Dispersion bei ° C
Benzoesäure-Methyl-Ester	136	75
Benzoesäure-Äthyl-Ester	150	72
Benzoesäure-n-Propyl-Ester	164	71
Benzoesäure-n-Butyl-Ester	178	69
Benzoesäure-n-Hexyl-Ester	206	68

Vermutlich wird eine weitere Verlängerung des Alkyls keine Verbesserung mehr bringen. Diese ist nur möglich durch aliphatische Zwischenglieder zwischen Benzolring und Estergruppe. Dies zeigt sich in dem folgenden Weichmacher, der isomer zum Benzoesäure-n-Hexyl-Ester ist:

	MG	DK-Dispersion bei ° C
n-Valeriansäure-β-Phenyläthyl-Ester	206	65

Eine ähnliche Verbesserung der Weichmacher-Wirksamkeit durch Verlängerung der Alkyle ist auch bei den o-Phthalsäure-Estern zu beobachten.

	MG	DK-Dispersion bei ° C
o-Phthalsäure-di-Methyl-Ester	194	79
o-Phthalsäure-di-Äthyl-Ester	222	74
o-Phthalsäure-di-n-Propyl-Ester	250	75
o-Phthalsäure-di-n-Butyl-Ester	278	69
Ebenso bei den Amiden:		
Monomethylformamid	59	81
Dibutylformamid	157	64

Die beim molaren Konzentrationsmaß sich ergebende Unabhängigkeit der Weichmacher-Wirksamkeit vom Molekulargewicht und Abhängigkeit von der Struktur des Weichmachermoleküls ist auch bei anderen konstanten molaren Verhältnissen von Polyvinylazetat und Weichmacher vorhanden, wie die Abb. 4 zeigt, in der wieder die Temperaturen der DK-Dispersion über dem Molekulargewicht für die 3 molaren Konzentrationen der Weichmacher c = 0,1, 0,2 und 0,3 aufgetragen sind. Die in den Tabellen 1 und 2 enthaltenen extremen

Vertreter sind in den drei Darstellungen der Abb. 4 wieder durch Kreise gekennzeichnet. Man erkennt, daß auch bei höheren Weichmacherkonzentrationen grundsätzlich dasselbe gilt, wenn auch die Tendenz nicht mehr ganz so klar zum Ausdruck kommt, dadurch, daß bei der Konzentration c = 0,2 und noch mehr bei c = 0,3 der bereits auftretende nicht-solvatisierte Weichmacher das Bild etwas stört. Es ist auch noch zu bemerken, daß aus diesem Grunde und z. T. auch wegen zu hoher Leitfähigkeit mehrere Mischungen mit hoher Weichmacherkonzentration nicht mehr gemessen werden konnten.

Das Ergebnis weist zweifellos stark auf eine von Zhurkov (11) aufgestellte Formel hin, nach der die Weichmacher-Wirksamkeit bei einem bestimmten hochpolymeren Produkt, ausgedrückt durch ΔT, lediglich von der molaren Konzentration c_w des zugesetzten Weichmachers abhängig sein soll:

$$\Delta T = K \cdot c_w$$

Die Abb. 3 zeigt aber, daß die Zhurkovsche Beziehung zumindest nicht in der umfassenden Form gültig ist, mit der sie ausgesprochen wurde. Man muß auch, wie die Tabellen 1 und 2 beweisen, die innere Beweglichkeit im einzelnen Weichmachermolekül berücksichtigen, wobei wieder Grundsätze zu Tage treten, wie sie schon bei einer Untersuchung über die Kettenbeweglichkeit von linearen Hochpolymeren festgestellt wurden (6). Eine geringe innere Beweglichkeit der Hochpolymeren ist gegeben bei sterischer Behinderung und bei Einbau starker, nicht kompensierter Dipole. Eine geringe Wirksamkeit der Weichmacher ist ebenso gegeben bei sterischer Behinderung der polaren Gruppe des Weichmachermoleküls (z. B. im Cyclohexanon) und bei starkem, nicht abgeschirmten oder kompensiertem Dipol (z. B. Monomethylformamid). Die Weichmacher-Wirksamkeit kann in beiden Fällen erhöht werden durch Einbau aliphatischer Kettenglieder, die sowohl in linearen Hochpolymeren wie auch in den Weichmachermolekülen eine Erhöhung der Beweglichkeit bringen. Die konsequente Fortsetzung dieser Gedanken über die Weichmacher-Wirksamkeit würde so, wie auch Jenckel betont (1), zu im wesentlichen aliphatisch gebauten Weichmachern führen. Hier kommt dann aber die zweite, ebenso wichtige Seite des Weichmacher-Problems zur Geltung,

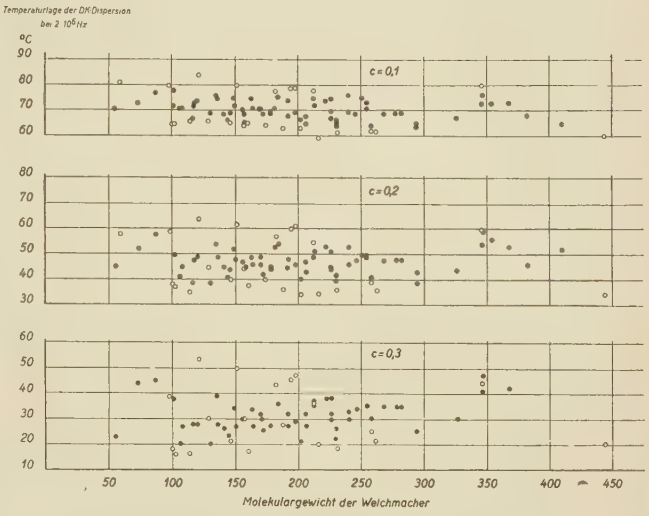

Abb. 4. Weichmachung von Polyvinylacetat. Weichmacher-Wirksamkeit in Abhängigkeit von Konstitution und Molekulargewicht bei verschiedenen Kontrationen c der Weichmacher

die in dieser Untersuchung nicht berührt wurde. Die Weichmacher müssen, damit sie zur Wirksamkeit kommen können, Lösungsmittel sein, d. h. sie müssen mit der hochmolekularen Substanz eine Solvatbindung eingehen können, was nur über eine polare oder mindestens polarisierbare Gruppe im Weichmachermolekül möglich ist. Eine Zufügung von aliphatischen Kettengliedern, die zur Erreichung einer hohen Weichmacher-Wirksamkeit erwünscht ist, vermindert aber die Solvatbindung und führt bei steigendem aliphatischen Anteil schließlich zur Unverträglichkeit. Weichmacher-Wirksamkeit und Löslichkeit sind zwei konträre Eigenschaften, die einen Kompromiß im Aufbau des Weichmacher-Moleküls verlangen.

Zusammenfassung:

Im vorstehenden wird über eine Untersuchung der Weichmacher-Wirksamkeit berichtet, die das Problem durch Variation der chemischen Konstitution der Weichmacher angeht. Im Laufe dieser Untersuchung wurden 89 Weichmacher und Lösungsmittel in Mischung mit Polyvinylazetat dielektrisch auf ihre Weichmacher-Wirksamkeit geprüft. Die von Leilich vertretene Ansicht, daß die Viskosität des reinen Weichmachers für die Weichmacher-Wirksamkeit maßgeblich ist, wurde an Hand der vorliegenden Ergebnisse als Faustregel mit Ausnahmen bestätigt. Aus der für jeden Weichmacher bestimmten Funktion $\Delta T = f(c)$ wurden die Temperaturen der mit $2 \cdot 10^6$ Hz gemessenen DK-Dispersion für die gewichtsmäßige Zusammensetzung 70/30 sowie für die molaren Konzentrationen c = 0,1, 0,2 und 0,3 herausgezogen und über den Molekulargewichten der Weichmacher aufgetragen. Bei den gewichtsmäßig gleichen Maßen wurde eine Abhängigkeit der Weichmacher-Wirksamkeit vom Molekulargewicht der Weichmacher gefunden. Bei molar gleichen Maßen fehlt

diese Molekulargewichtsabhängigkeit. Es zeigte sich bei molarer Betrachtung nur noch eine Abhängigkeit vom geometrischen Bau des Weichmachermoleküls. Substanzen mit großer innerer Beweglichkeit der polaren Gruppe des Weichmachermoleküls brachten dabei starke Weichmacher-Wirksamkeit. An Hand von mehreren Beispielen wurde der Übergang von sterisch behinderten, wenig wirksamen Weichmachermolekülen zu wenig behinderten und stark wirksamen Weichmachern nachgewiesen.

Literatur

1) Jenckel, Kunststoffe **42**, 1 (1952).
1a) K. Schmieder und K. Wolf: Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).
2) P. M. Doty, H. S. Zable: J. Polymer Sci. **1**, 90 (1946).
3) Stöcklin, P., Kautschuk u. Gummi **2**, 367 (1949), **3**, 45, 86, 199 (1950).
4) Jenckel, R. Heusch, Kolloid-Z. **118**, 56 (1950).
5) Boyer, R. F., R. S. Spencer, J. Polymer Sci. **2**, 157 (1947).
6) Würstlin, F., Z. angew. Phys. **2**, 131 (1950).
7) Würstlin, F., Kolloid-Z. **105**, 9 (1943); **120**, 84 (1951).
8) Würstlin, F., Kolloid-Z. **113**, 18 (1949).
9) Leilich, K., Kolloid-Z. **99**, 107 (1942).
10) Warner, A. J., ASTM Bulletin **53** (1950).
11) Zhurkov, S. N., C. R. Aced Sci UdSSR **47**, 475 (1945).
Zhurkov, S. N., R. J. Lerman, C. R. Aced Sci. UdSSR **47**, 106 (1945).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Langperiodenreflexe im Röntgenogramm von Polyurethanfäden

Von H. Zahn und U. Winter †*)

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 8. August 1952)

Das technisch wichtigste und am leichtesten zugängliche lineare Polyurethan entsteht aus 1,6-Hexamethylendiisocyanat und 1,4-Butylenglykol durch Polyaddition [O. Bayer 1937 (3)] und besitzt folgende schematische Formel:

$$\ldots(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO)_n \ldots$$

n = Polymerisationsgrad.

Der Handelsname von Fäden aus diesem Polyurethan ist Perlon U. Perlon U erweicht bei etwa 170° und schmilzt je nach der Vorbehandlung, z. B. Tempern (15), zwischen 180 und 190°. Das Molekulargewicht von Perlon U beträgt etwa 7000 bis 12000, das Gewicht einer Grundeinheit $C_{12}H_{22}O_4N_2$ ist 258. Nicht gerecktes, nur von der Düse abgezogenes Material besitzt eine Dichte von 1,18, welche nach dem Recken auf 1,21 ansteigt (6).

Unveröffentliche Röntgenuntersuchungen über Polyurethane aus den Jahren 1939 bis 1942 sind R. Brill (7) zu verdanken.

Brenschede (6) fand, daß Polyurethan wie andere synthetische Fasern (Polyamide und Polyester) kristalline Teile enthält, die sich durch Recken leicht in Faserrichtung orientieren lassen. Eingehend wurde der Einfluß des Streckens und Temperns auf die Orientierung und Schärfe der Röntgeninterferenzen untersucht.

*) Aus der Diplomarbeit von Ursula Winter (Heidelberg 1951).

Nach Jenckel und Wilsing (15) besteht das kristalline Polyurethan aus kristallinen Bereichen verschiedener Schmelztemperatur und amorphen Bereichen, die in höherer Einheit einen Sphärolithen bilden.

Der eine von uns walzte Perlon-U-Borsten bei Zimmertemperatur und indizierte die wichtigsten Reflexe auf dem Röntgenogramm (25). Die bevorzugte Einregulierung der die Wasserstoffbrücken enthaltenden 100-Ebene parallel zur Walzebene ließ sich leicht zeigen. Unter Verwendung des von Brill (9) für den Abstand der durch Wasserstoffbrücken verbundenen Polypeptidketten in Fibroin angegebenen Wertes von 4,77 Å wurden die Basisfläche und der Winkel β berechnet. Es wurde folgende Elementarzelle abgeleitet (vgl. Abb. 1):

$a = 9{,}55$ Å	$\alpha = 90°$
$b = 19{,}1$ Å (Faserachse)	$\beta = 63-65°$
$c = 8{,}40$ Å	$\gamma = 77°$

Unabhängig von stereochemischen Überlegungen ermittelte sodann W. Borchert die Elementarzelle auf Grund kristallographischer Methoden und gelangte zu folgenden Werten:

$a = 4{,}95$ Å	$\alpha = 90°$
$b = 19{,}2$ Å (Faserachse)	$\beta = 60{,}2°$
$c = 8{,}69$ Å	$\gamma = 180-76°$

K. Heß und Kießig (12) fanden im Röntgenogramm synthetischer Fasern aus Polyamiden und Polyestern außer den

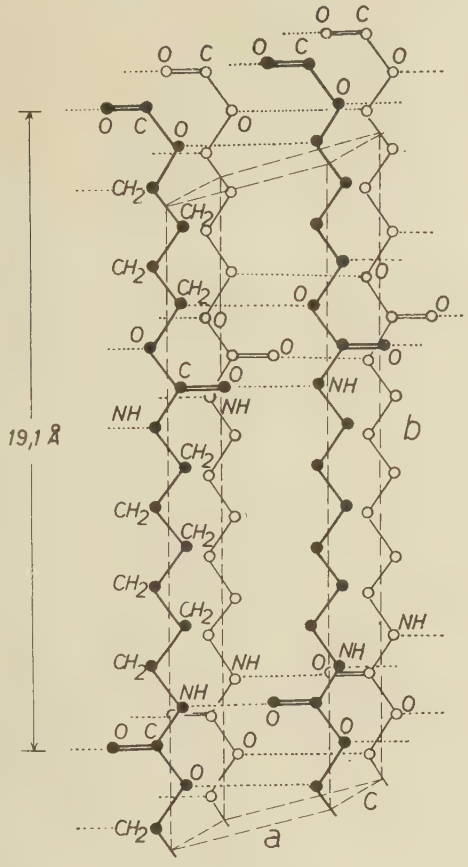

Abb. 1

normalen bei weiten Winkeln abgebeugten Interferenzen von diesen unabhängige Langperiodenreflexe in der Größenordnung von 100—200 Å auf dem Meridian. Diese Reflexe verändern sich nach Einwirkung von Hitze, Quellung und Dehnung, während die normalen Röntgenreflexe der Polyamide in ihrer Lage konstant bleiben. Zur Deutung wurde angenommen, daß die Langperiodenreflexe durch die periodische Folge der Länge der Kristallite zuzüglich der dazwischengelagerten Unordnungsbereiche verursacht werden. Die Deutung einer Röntgeninterferenz als Periodizität einer Teilchengröße war ein neues, bisher nicht bekanntes Phänomen.

Über das Auftreten von ganz analogen Langperiodenreflexen im Röntgenogramm von Polyurethanfäden wurde in dieser Zeitschrift bereits berichtet (24). Auch H. Kießig (6) beobachtete Reflexe entsprechend einem Netzebenenabstand von 72,5 Å. Die Ergebnisse einer in Heidelberg ausgeführten Diplomarbeit der inzwischen verstorbenen Dipl.-Chem. Ursula Winter wurden in einem Vortrag zusammengefaßt (25). In der vorliegenden Mitteilung werden die Versuche im einzelnen belegt.

I. Methodisches

1. Material

Von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, waren 0,25 mm breite Borsten aus Polyurethan (Perlon U) zur Verfügung gestellt worden. Diese waren bereits kalt verstreckt. Ferner wurden 1,5 mm breite, nicht gereckte Borsten aus Polycaprolactam (Perlon L) von der Bad. Anilin- und Sodafabrik untersucht. Ein Teil dieser Fäden wurde von Hand aus auf die 4—5fache Länge verstreckt. Dieses Präparat enthielt 5% Polyhexamethylen-adipinamid und 8% monomeres Caprolactam.

2. Versuchstechnik

Zur Messung der Längenänderung der Fäden beim Erhitzen an der Luft und in 5%iger wäßriger Phenollösung wurden 100 mm lange Borsten in einfache Spannrähmchen eingeklemmt und die Länge zwischen den Spannbacken auf ± 0,2 mm genau gemessen. Zwei Borsten wurden in gestrecktem Zustande eingespannt. Bei zwei weiteren Borsten wurde die obere bewegliche Klemmbacke so weit nach unten geschraubt, daß die Haare in der Hitze frei kontrahieren konnten. Das Erhitzen an der Luft erfolgte im Heraeus-Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 100 und 170°. Die Erhitzungsdauer betrug jeweils 2 Stunden. Man ließ die Präparate im abgeschalteten Trockenschrank langsam auf 20° abkühlen.

Ferner wurden Polyurethanborsten im Bombenrohr mit Wasser auf 100, 130 und 145° 2 Stunden lang erhitzt und die Länge vor und nach dem Erhitzen gemessen.

Zur Bestimmung der Quellung wurden kurze Borstenstücke in Länge und Breite vor und nach Behandlung mit 5%iger Phenollösung bei Zimmertemperatur mikrometrisch gemessen. Die Dimensionsänderungen der Fasern erreichten ihr Gleichgewicht nach 24 Stunden.

Weitwinkelröntgenaufnahmen wurden in zylindrischen Kammern (Durchmesser 57,3 mm) mit Nickel gefilterter Kupferstrahlung hergestellt (20 mA, 39 kV, Belichtungszeit 2 Stunden, Doneo-Röntgenfilm der Fa. Dr. C. Schleussner).

Für die Kleinwinkelröntgenaufnahmen bewährte sich eine Kleinwinkelkammer nach O. Kratky (18a) in etwas vereinfachter Ausführung (vgl. Abb. 2).

Diese besteht aus 2 Spaltblenden (Präzisionsspaltköpfe von Zeiss), dem Präparathalter, dem linealförmigen Bleiplättchen zum Auffangen des Primär-

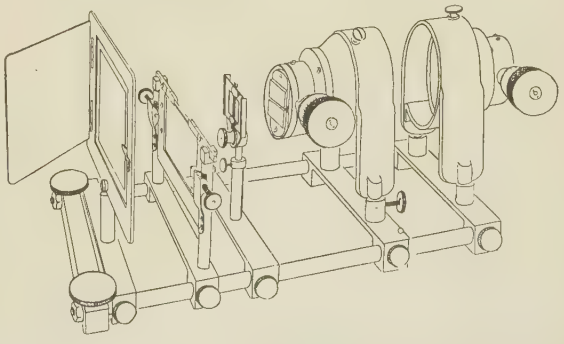

Abb. 2. Kleinwinkelröntgenkammer nach O. Kratky in vereinfachter Ausführung

strahls und der Filmkassette. Diese Teile sind zur Einstellung der Abstände auf zwei runden Schienen montiert. Es wurden folgende Einstellungen gewählt: Öffnung der ersten Spaltblende 0,6 mm. Öffnung der zweiten Spaltblende 0,4 bzw. 0,3 mm. Abstand zwischen erster und zweiter Blende 140 mm.

Abstand Präparat—Film 80 mm. Abstand Bleiplättchen—Film 25 mm. Dicke des Bleiplättchens 1,0 mm. Auch hier wurde mit Nickel gefilterter Kupferstrahlung bei 20 mA und 39 kV bei einer Belichtungszeit von 2 Stunden gearbeitet.

Um verschiedene Präparate miteinander vergleichen zu können, wurden diese gleichzeitig auf dem Präparathalter montiert. Es konnten auf diese Weise zwei Präparate aus je zwei Borsten oder drei Präparate aus je einer Borste gleichzeitig röntgenographiert werden.

Bei den Quellungsversuchen wurden z. B. drei verschiedene in Lithium-Glaskapillaren eingeschmolzene Präparate gleichzeitig röntgenographiert:

1. Eine unbehandelte Borste,
2. Eine Borste, gequollen in 5%iger Phenollösung,
3. Eine Borste, nach der Quellung mit Wasser ausgewaschen.

Zur röntgenographischen Verfolgung der Dehnung von Polyurethanfäden wurden im Spannrähmchen die gewünschten Dehnungsgrade eingestellt und das Spannrähmchen mit der gedehnten Faser zusammen mit einer nicht gedehnten Faser an Stelle des normalen Präparathalters in der Kleinwinkelröntgenkammer montiert.

II. Ergebnisse

1. Makroskopische Veränderung von Polyurethanfäden nach Erhitzen an der Luft und im Wasser

Während sich eingespannte Präparate beim Erhitzen an der Luft geringfügig verlängern, kontrahieren freie Borsten in mit der Temperatur zunehmendem Maße. Die Bruchdehnung der eingespannten und besonders der frei erhitzten Borsten nimmt zu (vergl. Tab. 1).

Tabelle 1

Längenänderung und Bruchdehnung erhitzter Polyurethanfäden

Präparat erhitzt auf	Längenänderung in % unter Spannung	Längenänderung in % frei erhitzt	Bruchdehnung in % Spannung	Bruchdehnung in % frei
100°	+ 0,09	— 1,07	12,8	16,6
110°	+ 0,09	— 1,50		
120°	+ 0,18	— 2,80	12,9	16,8
130°	+ 0,50	— 3,85		
140°	+ 0,60	— 5,50	16,6	17,4
150°	+ 0,85	— 7,80		
160°	+ 1,00	—10,50	16,5	20,1
170°	+ 0,25	—14,30	20,1	33,2
[unbehandelt				11,0]

Erhitzt man die Fäden in Wasser, so kontrahieren die Borsten ähnlich wie bei freiem Erhitzen an der Luft. Diese Effekte traten aber im Vergleich zum Erhitzen an der Luft schon bei tieferen Temperaturen auf. Wasser erniedrigt die Kontraktionstemperatur (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2

Kontraktion und Bruchdehnung von in Wasser erhitzten Polyurethanfäden

Temperatur des Wassers	Kontraktion in %	Bruchdehnung in %
[unbehandelt	—	11,0]
100°	2,3	15,0
130°	8,0	27,7
145°	15,0	32,4

Die geringfügige Längung der eingespannt an der Luft erhitzten Fäden nach dem Abkühlen kann auf einem thermoelastisch anomalen Verhalten der Fäden oder einer infolge der Desorientierung der Mizellen erhöhten Längsquellung der Fäden (23) beruhen.

2. Einfluß des Erhitzens auf die normalen Röntgenogramme von Polyurethanfäden

Die normalen Röntgenogramme der erhitzten Präparate zeigten eine Verschärfung der paratropen Reflexe mit zunehmender Temperatur der Vorbehandlung, wie dies bereits von Brill (7) sowie Brenschede (6) gezeigt worden ist. Der Effekt ist bei der Äquatorinterferenz 2,33 Å (202, 402) am stärksten, die Linienbreite wird etwa halbiert. Der diffuse Interferenzring bei 4 Å bleibt jedoch selbst nach Erhitzen auf 170° erhalten. Dies bedeutet eine Verbesserung der seitlichen Ordnung der Polyurethankettenmoleküle in den Kristalliten. Die Äquatorreflexe werden außerdem sichelförmig verlängert, was eine gewisse Desorientierung der Kristallite beweist.

Ausgewertet wurde die Lage folgender Reflexe: $d_{(200)}$, $d_{(002)}$ auf dem Äquator sowie der Meridianreflex auf der achten Schichtlinie $d_{(080)}$. Die paratropen Reflexe von auf Temperaturen über 160° erhitzten Präparaten waren geringfügig verschoben. Die einzelnen Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Ähnliches wurde bei den in Wasser erhitzten Fäden beobachtet. In Wasser auf 130° erhitzte Borsten gleichen im Röntgenogramm trocken auf 140° erhitzten Präparaten. Das in Wasser von 145° kontrahierte Material entsprach einer trocken auf 170° erhitzten Borste. Auch hier wurde eine Abnahme der paratropen Netzebenenabstände beobachtet.

3. Einfluß des Erhitzens auf die Langperiodenröntgenogramme von Polyurethanfäden

Im Gegensatz zu den Reflexen des normalen Röntgenogrammes waren die Lang-

Tabelle 3

Vermessung von Röntgenaufnahmen trocken erhitzter Polyurethanfäden
(nicht korrigierte Werte)*)

Präparat	$d_{(002)}$ unter Spannung	$d_{(200)}$	$d_{(002)}$ frei erhitzt	$d_{(200)}$
unbehandelt	3,77 Å	4,20 Å	3,77 Å	4,20 Å
100°	3,76	4,25	3,75	4,20
120°	3,74	4,25	3,75	4,24
140°	3,71	4,15	3,75	4,20
160°	3,71	4,17	3,75	4,17
170°	3,68	4,09	3,67	4,10

*) Bei Aufnahmen in der großen zylindrischen Kammer ($d = 114{,}6$ mm) wurde für den Reflex $d_{(200)}$ 4,03 Å und für $d_{(002)}$ 3,63 Å gefunden.

periodenreflexe der in Luft bzw. in Wasser erhitzten Präparate in ihrer Lage stark verändert. Tab. 4 zeigt, daß die Langperiode unbehandelter Fasern auf dem Meridian 75 Å beträgt und bei erhitzten Prä-

Tabelle 4

Langperioden erhitzter Polyurethanfäden

Präparat	Langperioden in Å unter Spannung	frei erhitzt
unbehandelt	75	75
trocken erhitzt auf:		
100°	75	78
110°	75	78
120°	75	78
130°	75	78
140°	80	83
150°	88	92
160°	98	102
170°	114	120
in Wasser erhitzt auf:		
130°	—	104
145°	—	132

paraten zunimmt. Frei erhitzte Fasern zeigten eine etwas größere Langperiode als Borsten, welche auf die gleiche Temperatur im gespannten Zustande erhitzt worden waren. Die maximale Aufweitung der Langperiode nach Erhitzen an der Luft betrug 60%. Die in Wasser unter Druck erhitzten Fasern erreichten eine Langperiode von 132 Å (Aufweitung 75%).

Die Langperiodenreflexe werden intensiver, schärfer und schmaler, je höher das Präparat zuvor erhitzt worden war*).

*) Während der Langperiodenreflex von zwei nebeneinander durchstrahlten unbehandelten Borsten z. B. 2,8 mm lang (visuell ermittelt) ist, wird nach Erhitzen auf 160° 1,7 und auf 170° nur noch 0,7 mm gemessen. Zwischen 160 und 170° wurde wie bei den normalen Röntgenogrammen eine sprunghafte Verschärfung der Langperiodenreflexe festgestellt. Die Zahlen haben nur eine relative Bedeutung.

Es ist auffallend, daß die ausgeprägten Veränderungen der Langperiodenreflexe (Intensitätszunahme, Abnahme der Länge des Interferenzstriches, Zunahme des zugehörigen „Netzebenenabstandes") parallel mit der im normalen Röntgenogramm beobachteten Verbesserung der seitlichen Ordnung erfolgen. [Vgl. auch die analogen Beobachtungen von Heß und Kießig (12) sowie von Meibohm und Smith (19).]

Ein ganzzahliges Verhältnis der Langperiodenreflexe zu den Normalreflexen besteht nicht, wie dies bereits Heß und Kießig (12) für verschiedene Polyamide und Polyester gezeigt hatten.

Vergleicht man bei den verschieden hoch erhitzten Präparaten die Verkürzung der Fäden mit der Aufweitung der Langperioden auf dem Meridian des Röntgenogramms, so findet man eine weitgehende Analogie, so daß ein innerer Zusammenhang zwischen Faserverkürzung und Aufweitung der Langperiode vermutet werden darf (vgl. Abb. 3).

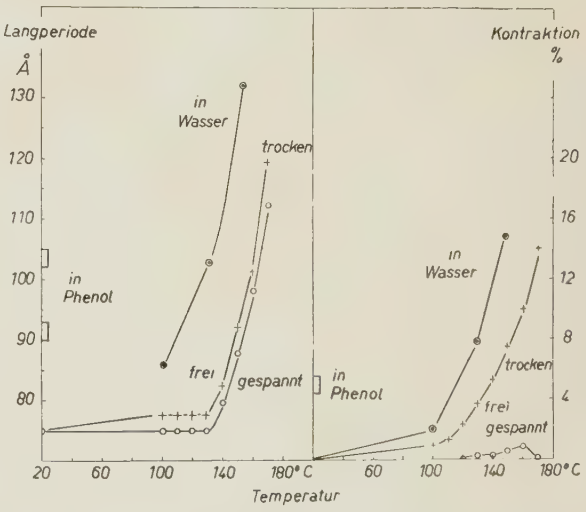

Abb. 3. Langperioden (links) und Kontraktion (rechts) von an der Luft sowie in Wasser erhitzten Polyurethanfäden

Merkliche Effekte treten etwa im selben Temperaturbereich auf. Die Verkürzung beginnt bei 120°, die Aufweitung der Langperiode bei 130°, wobei sich diese Temperaturangaben auf die Erhitzung freier Borsten beziehen. Nach Erhitzen in Wasser setzen beide Effekte bereits bei 100° ein. Behandlung in 5%igem Phenol verursacht eine Kontraktion der Fäden sowie eine Aufweitung der Langperiode bereits bei Zimmertemperatur. Wasser erniedrigt die für eine Verkürzung von 7% erforderliche

Temperatur um 22°*), Phenol sogar um 127°. Die „Aufweitungstemperatur" der Langperiode, z. B. diejenige Temperatur der Vorbehandlung, nach welcher eine Aufweitung von 77 auf 106 Å erfolgt, sinkt in Wasser um 35, in Phenol um 135°. Gespannte Fäden müssen bei etwa 4—5° höheren Temperaturen behandelt werden, um dieselbe Aufweitung der Langperiode zu erreichen wie frei erhitzte Fäden.

Man vergleiche die analogen Beziehungen zwischen Kontraktionstemperatur und Art des Erhitzungsmediums (trocken, Wasser, Formamid, Phenol) bei Keratinfasern (23a). Große Effekte treten erst kurz vor der Erweichungstemperatur**) bei 160 bis 170° auf. Hier wird auch das Gitter, wenn auch geringfügig, verändert.

Die Analogie zu tierischen Haaren bezieht sich auch auf die normalen Röntgenreflexe. Bei trocken oder naß erhitzten sowie in Phenol gequollenen Polyurethanborsten war die Desorientierung der Äquatorreflexe aufgefallen. Dieselben Veränderungen der Röntgenogramme wurden vor einiger Zeit an gedämpften, gedehnten Roßhaaren beobachtet (23). Die Analogie erstreckt sich sogar auf den Befund, daß in beiden Fällen die (00l)-Reflexe stärker desorientiert werden als die (h00)-Reflexe, was auf eine bevorzugte Bewegung senkrecht zur Rostebene zurückgeführt wird. Die Kristallite haben sich aus ihrer bevorzugten Faserorientierung herausgedreht, wobei gleichzeitig die seitliche Ordnung verbessert wird, wie aus der Verschärfung der paratropen Reflexe hervorgeht. Man vergleiche hierzu die ähnlichen Beobachtungen, welche Bergmann, Fankuchen und Mark (4) an Nylon gemacht haben.

Die normalen Röntgenogramme beweisen eine Desorientierung der Kristallite beim Erhitzen***); die Zunahme der Bruchdehnung und der Längsquellung der auf Temperaturen über 130° erhitzten Borsten in Phenol zeigen die Desorientierung der ganzen Faser. Die Quellungsanisotropie nimmt stark ab (vgl. Tab. 5). Die Tabelle zeigt ferner eine Abnahme der absoluten Quellung mit steigender Temperatur der Vorbehandlung, was ebenfalls für eine Zunahme der seitlichen Ordnung der Ketten spricht.

*) Bemerkenswerterweise wurde auch bezüglich der Umwandlungstemperatur triklin → hexagonal bei Nylon von Brill (8) gefunden, daß diese bei trockenem Erhitzen 160°, bei Erhitzen in Gegenwart von Wasserdampf aber 140°, also 20° weniger beträgt.

**) Die Erweichungstemperatur von Perlon U wird zu 170° angegeben (11).

***) Nach Brill beruht die Schrumpfung von Polyamidfäden beim Erhitzen auf Transversalschwingungen jener Molekülteile, die außerhalb des verhältnismäßig geordneten Mizellbereiches liegen. Der Betrag der Schrumpfung ist ein Maß für die Länge der im amorphen, zwischenmolekularen Zustand vorhandenen Molekülteile. Hierbei wurde jedoch nicht berücksichtigt, daß ein Teil der Schrumpfung mit der Desorientierung der ganzen Teilchen erklärt werden kann. Nunmehr versteht man, warum die Langperiode zu-, die Faserlänge aber abnehmen kann.

4. Quellung von Polyurethanfäden in 5%-iger Phenollösung

Polyurethanborsten verbreitern sich in 5%iger Phenollösung beträchtlich und verkürzen sich gleichzeitig (vgl. Tab. 5). Diese Versuche wurden an unbehandelten sowie an der Luft frei und gespannt erhitzten Polyurethanborsten durchgeführt. Präparate, welche zuvor auf mindestens 140° erhitzt worden waren, verkürzen sich nicht mehr in der Phenollösung. Die Quellung*) erwies sich als weitgehend reversibel, da nach gründlichem Auswaschen des Phenols mit Wasser die ursprünglichen Dimensionen wieder erhalten wurden.

Tabelle 5

Dicken- und Längenänderungen von erhitzten Polyurethanfäden in 5%igem Phenol

Präparat	Längenänderung in %	Durchmesseränderung in %
unbehandelt	— 7,3	+ 27,5
unter Spannung erhitzt auf:		
100°	— 7,6	+ 19,0
110°	— 6,2	+ 15,0
120°	— 4,9	+ 10,5
130°	— 3,5	+ 8,0
140°	0,0	+ 5,0
150°	+ 1,1	+ 4,5
160°	+ 1,5	+ 4,0
170°	+ 0,4	+ 3,0
frei erhitzt auf:		
100°	— 6,9	+ 26,0
110°	— 4,2	+ 24,5
120°	— 1,4	+ 24,0
130°	— 0,9	+ 20,4
140°	0,0	+ 12,0
150°	+ 0,3	+ 10,5
160°	+ 0,6	+ 6,6
170°	+ 5,0	+ 4,5

Röntgenaufnahmen der in Phenol gequollenen Polyurethanborsten zeigen verschärfte und desorientierte Äquatorinterferenzen (vgl. Tab. 6). D. h. die seitliche

*) Versuche in Chloroform ergaben eine auffallend geringe Quellungsanisotropie; vgl. die Befunde an Nylon von Abbott (1) sowie Speakman (22).

Ordnung der Ketten war verbessert, die axiale Orientierung jedoch verringert*). Die Röntgenaufnahme einer unbehandelten Borste gleicht nach Phenolquellung etwa dem Röntgenogramm des trocken auf 170° erhitzten Präparates.

Tabelle 6

Paratrope Netzebenenabstände gequollener Polyurethanfäden (Quellung in 5%igem Phenol, 20°, 48 Stund.)

Präparat	Netzebenenabstände der gequollenen Fäden in Å	
	$d_{(002)}$	$d_{(200)}$
[unbehandelt	3,77	4,20]
auf 100° trocken erhitzt	3,68	4,04
auf 170° trocken erhitzt	3,71	4,10

Dagegen waren die Reflexe eines zuvor auf 170° erhitzten und dann in Phenol gequollenen Präparates weniger scharf. Die Lage der paratropen Reflexe hat sich nicht geändert. Interessant ist die Wirkung der Phenolbehandlung auf die Röntgenogramme der zuvor in Wasser erhitzten Fäden: Das mit Wasser auf 130° erhitzte Präparat zeigt im Röntgenogramm nach Phenolquellung eine Desorientierung der Reflexe, die in Wasser auf 145° erhitzte Probe dagegen eine Verbesserung der Orientierung.

Verfolgt man den Einfluß der Quellung in Phenol auf die Langperiodenreflexe des Polyurethans, so findet man eine deutliche Aufweitung und Verschärfung. Nach dem Auswaschen des Phenols verkürzt sich die Langperiode wieder (vgl. Tab. 7). Bei einem in 1%iger Phenollösung 15 Minuten auf 100° erhitzten Präparat trat sogar die zweite Ordnung der Langperiode schwach auf. Die erste Ordnung war sehr stark und lag bei 87,5 Å (photometrisch ausgewertet), die zweite Ordnung war schwach und betrug 44 Å [vgl. hierzu die Befunde von Meibohm und Smith (19)].

Die trocken erhitzten Präparate verhielten sich hierbei folgendermaßen: Die in Phenol aufgeweitete Langperiode kehrt nach dem Auswaschen des Phenols nicht mehr auf den Ausgangswert zurück (irreversible Aufweitung der Langperiode). Fasern, welche dagegen in Wasser auf 145° erhitzt worden waren, zeigen in der Kratky-Kammer eine reversible Aufweitung des Langperiodenreflexes um 16% (vgl. Abb. 4).

*) vgl. die analogen Befunde von Bergmann, Fankuchen und Mark (4) an Nylon.

Tabelle 7

Langperioden von Polyurethanfäden vor und nach einer Quellung in 5%iger Phenollösung

Präparat	Langperioden in Å		
	vor der Quellung	gequollen	ausgewaschen
unbehandelt	75	104	92
auf 100° unter Spannung erhitzt	75	104	100
auf 100° frei erhitzt	78	108	105
auf 130° in Wasser erhitzt	104	114	—
auf 145° in Wasser erhitzt	120	146	126

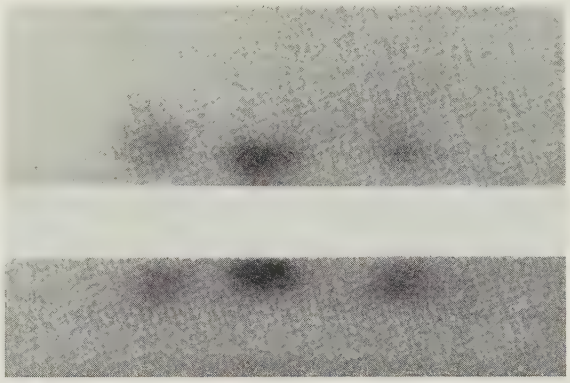

Abb. 4. Langperiodenröntgenogramm von a) trockenem, b) in 5%igem Phenol gequollenem und c) wieder ausgewaschenem Polyurethan. Das Präparat war zuvor auf 145° in Wasser erhitzt worden
[10fache Vergrößerung des Original-Röntgenogramms]

Die Analogie zwischen der Wirkung trockener Hitze und Quellung in Phenol beruht auf der allgemeinen Analogie zwischen Schmelzen oder Erweichen und Lösen oder Quellen. Größere Effekte traten beim trockenen Erhitzen erst in der Nähe der Erweichungstemperatur und bei Phenolbehandlung nur bei Quellung auf.

Die Versuchsergebnisse der Tab. 7 beweisen, daß man zwischen reversibler und irreversibler Aufweitung der Langperiode unterscheiden kann, und lassen vermuten, daß die Daten, welche nach trockenem Erhitzen erhalten wurden, die irreversible Aufweitung darstellen.

Phenol bewirkt

a) eine irreversible Verbesserung der seitlichen Ordnung der Ketten bei Vergrößerung der Langperiode,
b) eine reversible Aufweitung der Langperiode.

Der reversible Anteil scheint nur unter folgenden Bedingungen deutlich zu werden:

1. Die Gitterverbesserung soll bereits durch eine Vorbehandlung erreicht worden sein.

2. das Präparat muß noch quellbar sein. Tatsächlich war die reversible Aufweitung der Langperiode am größten bei einem trotz verbessertem Gitter noch quellbaren Präparat. Die bei 170° trocken behandelten Fasern sind wärmevergütet oder getempert und entsprechend wenig quellbar. Eine Aufweitung ist nicht mehr zu erwarten.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß sich die beiden Präparate („170° trokken" und „145° Wasser") in der Ausbildung der Weit- wie Kleinwinkelinterferenzen weitgehend entsprechen. Bei der Phenolquellung ergeben sich jedoch große Unterschiede. Das in Wasser erhitzte Präparat ist trotz ähnlicher Verbesserung der seitlichen Ordnung der Ketten in den Kristalliten noch quellbar. Daher ist anzunehmen, daß die in Wasser erhitzten Fäden für Quellmittel leichter zugänglich sind. Wasser lokkert das Gefüge auf. Hierfür sprechen auch die Härtemessungen von Clark, Mueller und Stott, welche eine Zunahme der Härte bei Nylon nach trockenem Erhitzen und eine Abnahme nach Erhitzen in Wasser feststellten (10). In der Färberei von Polyamidfasern weiß man, daß naß fixierte Fäden eine größere Farbaufnahme zeigen als trocken fixierte.

5. *Einfluß der Reckung auf die Langperiode von Polycaprolactamfäden*

Um zur Frage beizutragen, ob die Langperioden bereits im Kunstharz enthalten sind oder erst beim Ausspinnen oder gar Verstrecken entstehen, wurden ungereckte Borsten aus Polycaprolactam geprüft. Diese Fasern zeigten Langperiodeninterferenzen in Form gekrümmter Striche*) auf dem Meridian der Röntgenaufnahme. Reckt man die Borsten, so wird die Langperiodeninterferenz wenig verändert. Die Periode nimmt leicht zu**). Erhitzt man das ungereckte wie das gereckte Material 5 Minuten in kochendem Wasser, so erscheint die Langperiodeninterferenz der ungereckten Borste als scharfer Kreis, während sie bei der gereckten Borste weiter strichförmig auf dem Meridian liegt (vgl. Tab. 8).

Tabelle 8

Abhängigkeit der Langperiode bei Polycaprolactamfäden vom Recken

Präparat	Langperiode in Å	Ausbildung	Intensität
ungereckt	63	gekrümmt ⌒	schwach
gereckt	68	gekrümmt ⌒	schwach
nach Erhitzen in Wasser:			
ungereckt	92	Kreis ○	stark
gereckt	94	Strich =	stark

Diese Versuche beweisen analog zu entsprechenden Angaben von Heß und Kießig (12) zunächst die Unabhängigkeit der Langperiode von dem normalen Gitter. Ungerecktes wie gerecktes Perlon zeigten eine ähnlich orientierte Langperiodeninterferenz auf dem Meridian, während die normalen Röntgenreflexe der nicht gereckten Borste isotrop, der gereckten Faser jedoch hoch orientiert sind (vgl. Abb. 5).

*) In einer früheren Mitteilung wurde irrtümlicherweise berichtet, daß der Langperiodenreflex der nicht gereckten Borste kreisförmig ist.

**) Heß und Kießig hatten dagegen bei Polyesterfäden nachgewiesen, daß sich die Langperiode beim Strecken der Fäden verkürzt (12).

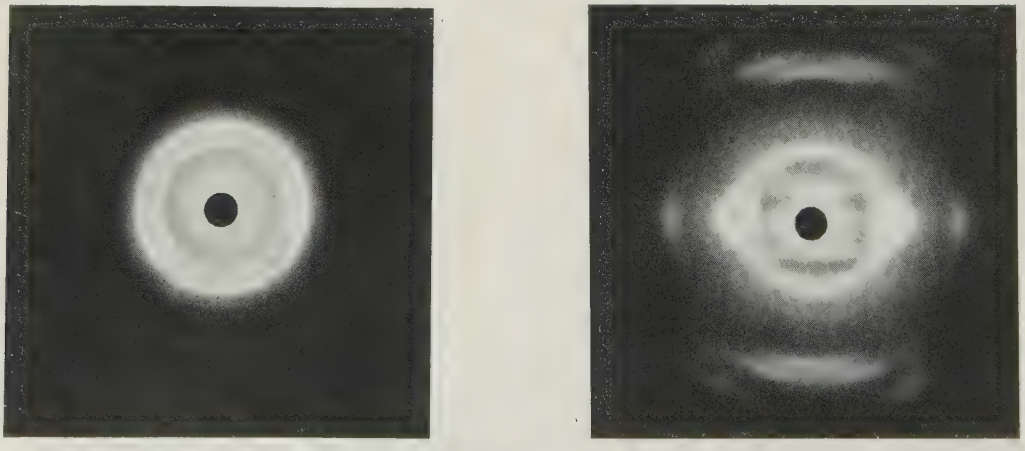

Abb. 5. Röntgenaufnahmen von ungerecktem (links) und gerecktem Polycaprolactam in der Flachkammer

Die für die Entstehung der Langperiode verantwortlichen Teilchen haben sich demnach bereits beim Spinnen eingerichtet. Es ist dies die erste röntgenographisch registrierbare Veränderung gegenüber dem Kunstharz*). Diese orientierten Teilchen sind aber vor der Reckung thermisch instabil. Nach 5 Minuten langem Kochen in Wasser verliert die Langperiode ihre Orientierung und wird gleichzeitig viel intensiver. Derartige Desorientierungen der Langperiode traten beim gereckten Material nicht auf. Offensichtlich sind die für die Langperiode verantwortlichen Strukturen durch die Reckung verstärkt worden.

Es war bekannt, daß gezogene, aber noch nicht gereckte Perlonfäden im Mikroskop eine gewisse Doppelbrechung aufweisen, während das Röntgenogramm fast völlig isotrop**) aussieht. Geringe Orientierungen lassen sich polarisationsoptisch leichter nachweisen als röntgenographisch [vgl. E. Kordes (18), ferner F. H. Müller (21), sowie Meyer-Mark (20); vgl. hierzu jedoch auch Heß, Kießig und Philippoff (11a)].

6. Nachweis einer reversiblen Aufweitung der Langperiode beim Dehnen

Eine auf 170° unter Spannung erhitzte Polyurethanborste wurde um 10% gedehnt und wieder entspannt. Wie Tab. 9 zeigt, nimmt die Langperiode beim Dehnen reversibel um 23% zu. Während der Langperiodenreflex vor der Dehnung eine 0,5 bis 0,6 mm lange Ellipse bildet, war der Reflex der gedehnten Borste punktförmig und in seiner Intensität verstärkt. Nach der Entspannung erscheint der Reflex wieder schwächer und elliptisch, wenn auch weniger deformiert als vor der Dehnung. Die Dehnung verursacht offensichtlich eine Aufweitung der Langperiode und Verbesserung der Ordnung der für diesen Reflex verantwortlichen Netzebene***).

*) Man beachte, daß die Substanz trotz mangelnder Orientierung auch schon in den erstarrten Schmelzen gittermäßig geordnet ist (12).

**) Möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit der aus Dichtemessungen von Brenschede abgeleiteten Folgerung, daß die Molekülketten im unterkühlten Zustand örtlich schon weitgehend parallelisiert vorliegen und nur noch der thermischen Anregung bedürfen, um aus dem mesoamorphen Zustand in die strenge Raumgitterordnung überzugehen.

***) Nach Kauffman und George (17) erfolgt bei einer Dehnung hochorientierter Nylonfäden bis 14% eine Orientierung und Verbesserung der seitlichen Ordnung, oberhalb 14% nehmen beide wieder ab.

Tabelle 9

Abhängigkeit der Langperiode von der Dehnung bei Polyurethanfäden

Präparat	Langperiode in Å
170°	114
170° um 10% gedehnt	140
170° wieder entspannt	120

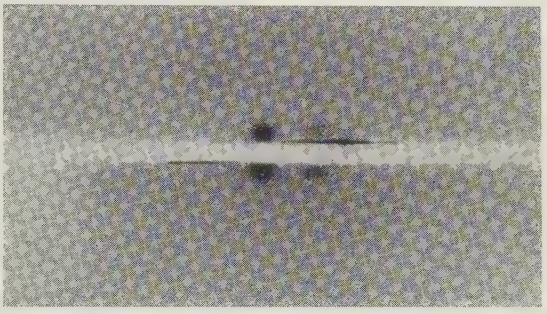

Abb. 6. Kleinwinkelröntgenaufnahme von a) um 10% gedehntem und b) ungedehntem Polyurethan (das Präparat war eine auf 170° erhitzte Polyurethanborste). 4fache Vergrößerung der Originalaufnahme

III. Zusammenhang zwischen röntgenographischen Veränderungen und Fixierung

Erhitzen von Polyurethanfäden in Wasser oder an der Luft führt zu einer deutlichen Verbesserung der seitlichen Ordnung. Die Kristallite wachsen demnach quer zur Kettenrichtung (vgl. 13a), während eine Verlängerung der Kristallite nicht nachzuweisen war, da die Meridianreflexe nicht schärfer geworden waren. Gleichzeitig werden aber die in sich besser geordneten Kristallite desorientiert. Wir beobachten also eine Verbesserung der intrakristallinen Ordnung, die mit der von Brenschede (6) gefundenen Zunahme der Dichte und der von Jenckel (15) festgestellten erhöhten Schmelztemperatur nach Wärmevergütung übereinstimmt. Die Kristallite in dem vergüteten Material sind weniger gut orientiert. Auch hierin zeigt sich eine Parallele zum Verhalten von Metallen beim Tempern. Die Desorientierung der Kristallite ermöglicht eine größere Bruchdehnung. Die Verbesserung der seitlichen Ordnung in den Kristalliten wirkt sich ebenso wie die Desorientierung der ganzen Kristallite auf die Beständigkeit der Faserdimensionen aus: Die erhitzten Fäden sind „fixiert", d. h. sie schrumpfen beim Erhitzen bis zu der bei ihrer Vergütung angewendeten Temperatur nicht mehr und zeigen auch in dem Quellungsmittel

Phenol eine herabgesetzte Dickenquellung*) und Längsschrumpfung. Im Sinne der statistisch-kinetischen Theorie der Kontraktion makromolekularer Fäden ist die Tendenz der getemperten Proben, durch Verkürzung eine Entropiezunahme zu erreichen, herabgesetzt, da eine solche bereits durch die Desorientierung der Kristallite erfolgt ist. Die Erhöhung der Kristallinität wirkt sich in derselben Richtung aus. Es ist eine höhere Temperatur notwendig, um die vergütete Faser zum Erweichen, d. h. zur Schrumpfung zu veranlassen, als zuvor.

IV. Modellmäßige Deutung der Langperiodenreflexe

Für die Deutung der Langperiodenreflexe in synthetischen Fasern, insbesondere Polyamiden bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Das Modell nach Heß und Kießig (vgl. Abb. 7). Die Mizellen sind annähernd gleich lang und längs der Faser periodisch

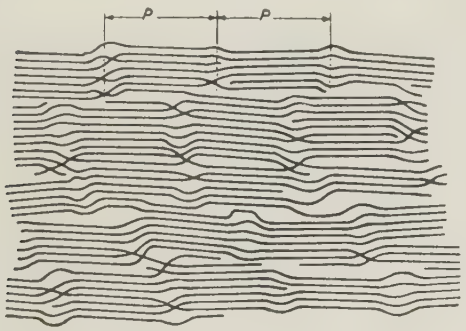

Abb. 7. Modell von Heß und Kießig

so geordnet, daß die Länge der Mizellen zusammen mit den dazwischen liegenden nichtkristallinen Bereichen gleich ist und Anlaß zur Entstehung eines Langperiodenreflexes im Röntgenogramm gibt. Die Länge der Kettenmoleküle ist um ein Vielfaches größer als die der Langperiode. Die Langperiode mißt die Kristallitlänge und Länge des amorphen Bereiches.

2. Die Theorie der individuellen Mizellen nach Nägeli, modifiziert von Meyer und Mark. Die Mizellen sind hier backsteinförmige Einheiten und werden durch Nebenvalenzkräfte zusammengehalten. Bei etwa gleicher Länge der Mizellen wie der Zwischenräume müßten sich hier wie bei den Seifenmizellen*) im Röntgenogramm Langperioden zeigen.

3. Die Sphärolithhypothese**): Die Langperiode stammt nicht von einer Basisebene der Kristallite oder Mizellen, sondern mißt die Aufeinanderfolge tangentialer Mizellpakete in den Sphärolithen, welche in Polyamiden auch nach dem Recken vorliegen.

4. Das Modell des idealen Parakristalls nach Hosemann (14) verzichtet auf eine Unterteilung in kristalline und nichtkristalline Bereiche. Der ideale Parakristall ist in sich systematisch fehlgeordnet. In den parakristallinen Netzen sind die Kettenmoleküle gegeneinander verschoben und verdreht (22a). Durch die Beugung der Röntgenstrahlen am idealen Parakristall entstehen somit sowohl die normalen „kristallinen" Reflexe wie die amorphe Untergrundschwärzung.

Das Modell wurde von Hosemann auch für das hier untersuchte Polyurethan herangezogen (14).

5. Das neue Modell von Bear (3a) für den Feinbau des Kollagens sieht eine etwa 15 Å breite und sehr lange Fibrille vor, welche aus spiralig gewundenen Polypeptidketten besteht und in der Länge in Banden und Zwischenbanden unterteilt ist. Die Langperiode beträgt 640 Å. Auf diese Strecke entfallen etwa 5—7 schlecht geordnete Banden und entsprechend viele „kristallisierte" Zwischenbanden. Hier wird also eine regelmäßige Aneinanderreihung von geordneten und weniger geordneten Bereichen in einer kontinuierlichen Haupt-

*) Nach Brenschede (6) nimmt die Quellung von Polyurethanfäden auch in Chloroform ab, wenn die Fäden getempert worden waren.

*) So fanden K. Heß und H. Kießig [Chem. Ber. 81, 327 (1948)] bei Mischungen von Seifen mit verschiedener Kettenlänge Mischkristalle mit scharfen und intensiven Basisinterferenzen im Röntgenogramm, was auf eine dichteste Packung der Kohlenwasserstoffreste unter Knickung der überstehenden Molekülenden zurückgeführt wurde, so daß sich die COOK-Endgruppen in Flächen ausrichten. Es liegt also kein Hauptvalenzkettengitter ohne Basisebene vor.

**) Sphärolithe wurden in Polyurethanen von E. Jenckel (16) als höhere Einheiten aus kristallinen Bereichen und glasigen Bestandteilen nachgewiesen. Der optische Schmelzpunkt der Sphärolithe beträgt 183 bis 186° und erhöht sich durch Tempern. Schmelzen des Polyurethans, die nur auf 183—190° erhitzt waren, ergeben bei der Abkühlung unter keinen Umständen Sphärolithe. Erst beim Erhitzen der Schmelzen auf 190° und höher erhält man beim Abkühlen Sphärolithe, deren Ausbildung durch Abschrecken verhindert werden kann. Sphärolithe wurden in Perlon und Nylon von M. Herbst (13a) nachgewiesen und röntgenographisch gefunden, daß die Polyamidkettenmoleküle nicht radial, sondern tangential in Flächen wie in Zwiebelschalen verlaufen [vgl. auch W. Brenschede (5) sowie Bunn und Garner (9a)].

valenzkette angenommen. Eine Dimensionsänderung der Langperiode, wie sie elektronenmikroskopisch oder auch röntgenographisch unter verschiedenen Einwirkungen beobachtet werden konnte, wird auf Quellung der Banden bzw. elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Seitenkettengruppen zurückgeführt. Das normale Röntgenogramm stammt nur von der Beugung der Röntgenstrahlen an den gut geordneten Zwischenbanden.

Es wird nun im folgenden versucht, die wichtigsten Experimentalbefunde vom Standpunkt der verschiedenen Modelle zu betrachten, um zu einer Entscheidung über ihre Anwendbarkeit für Polyurethanfäden zu gelangen (vgl. Tab. 10):

Folgende Modelle sind als unwahrscheinlich zu bezeichnen:

Individuelle Mizellen sind höchst unwahrscheinlich, weil die Langperiode etwa 100 Å beträgt und die Länge gestreckter Kettenmoleküle von Polyurethan bei einem Molgewicht von 12000 etwa 890 Å beträgt*). Es ist schwer, sich vorzustellen, daß die Ketten 8fach überfaltet vorliegen, um in eine individuelle 100 Å lange Mizelle hineinzupassen. Ferner ist die Sphärolith-Hypothese (25) fraglich geworden, da von M. Herbst (13b) Polyamide gefunden wurden, welche keine Sphärolithe enthalten und trotzdem Langperiodeneffekte zeigen wie Fäden, welche reich an Sphärolithen sind.

Es bleiben somit nur die Modelle von Heß-Kießig sowie Hosemann und Bear übrig. Das Bearsche Modell wurde für Kollagen und nicht für Polyamide aufgestellt. Trotzdem fallen die Analogien in einigen Experimentalbefunden auf.

Bei Kollagen kann man die Langperiode durch Dehnung aufweiten. Es gibt reversible Quellungseffekte und irreversible Veränderungen nach chemischen und physikalischen Behandlungen. Es ist daher nicht von der Hand zu weisen, daß eine bandenartige Struktur auch bei den Polyurethanketten- bzw. -bündeln zutrifft. Der Unter-

*) 1 Molekül von 12000 enthält 47 Grundeinheiten vom Gewicht 258,31 und der Länge 19,1 Å.

Tabelle 10

Modell	Experiment		
	Dehnen: Reversible Zunahme u. Verschärfung der Langperiode	Erhitzen und Abkühlen: Irreversible Zunahme u. Verschärfung der Langperiode	Quellung in Phenol: Reversible Aufweitung der Langperiode bei vorbehandelten Fäden
Heß-Kießig	ist zu erwarten (Scharniere werden gespannt)	Völliger Abbau der gittergeordneten Bereiche und Ordnung zu neuen Bereichen, deren Länge mit der Temperatur gesetzmäßig zunimmt	Reversibles Eindringen von Phenol in die nicht kristallinen Bereiche bei Konstanz der Kristallitlänge
Individuelle Mizellen	möglich durch reversible Verlängerung der Mizellen	irreversible Verlängerung der Mizellen	reversibles Eindringen von Phenol zwischen die Mizellen
Sphärolithhypothese	Die Sphärolithe werden reversibel verformt	Irreversible Verbesserung der seitlichen Ordnung in den Sphärolithschalen	Reversible Quellung durch Eindringen von Phenol zwischen die Schalen
Idealer Parakristall	Reversible Deformierung des Parakristalls	Irreversible Deformierung des Parakristalls	
Bearsches Kollagenmodell	Reversible Dehnung der Banden	Irreversible Verlängerung der Ketten in den „Banden“ durch Streckung und Einschnappen von Bindungen	Reversible Quellung durch Eindringen des Phenols in die schlechtergeordneten Banden

schied zwischen der Vorstellung von Bear und dem für Polyamide aufgestellten Modell von Heß und Kießig ist nicht sehr groß. Bei letzterem ist nur in der Beschreibung der Veränderungen des Modells die reversible Quellung zu berücksichtigen. Bei der irreversiblen Zunahme der Langperiode durch Erhitzen ist die Deutung von Heß und Kießig auch für das Polyurethan anwendbar. Die reversible Aufweitung kann aber nur so erklärt werden, daß das Phenol in die wenig geordneten Bereiche eindringt, diese aufweitet und nach dem Auswaschen wieder entfernt werden kann. Diese Bereiche dürfen nicht kristallisieren, weil sonst das Wasser beim Auswaschen eine Verkürzung nicht mehr bewirken könnte.

V. Anhang

1. Abmessungen der Einheitszelle

Brill (7) hat während des Krieges in unveröffentlichten Untersuchungen, deren Ergebnisse uns erst nach Abschluß unserer Arbeiten zugänglich wurden, ebenfalls das Polyurethan aus Hexamethylendiisocyanat und Tetramethylenglykol röntgenographisch geprüft. Er berichtet, daß die Netzebenenabstände d_{200} und g_{002} 4,22 und 3,68 Å betragen und nach Erhitzen auf 150° auf 4,15 bzw. 3,58 Å abnehmen. Unsere Messungen stimmen hiermit gut überein (vgl. Tab. 3).

Die Auswertung einer von O. Kratky freundlicherweise überlassenen Originalröntgenaufnahme (Abb. 8) einer von uns auf 150° erhitzten Polyurethanborste ergab ebenfalls für d_{200} 3,96 und für d_{002} 3,61 Å. Der Meridianreflex d_{040} entsprach 4,62 Å in bester Übereinstimmung mit eigenen Aufnahmen. Man wird daher mit einiger Sicherheit für nicht erhitztes Perlon U die paratropen Netzebenenabstände d_{002} und d_{200} zu 4,20 und 3,70 annehmen. Präparate, welche auf Temperaturen von 150 bis 170° erhitzt worden waren, sind durch leicht verkleinerte Netzebenenabstände von 4,00 und 3,60 gekennzeichnet. d_{080} hat von 18,4 auf 18,0 abgenommen.

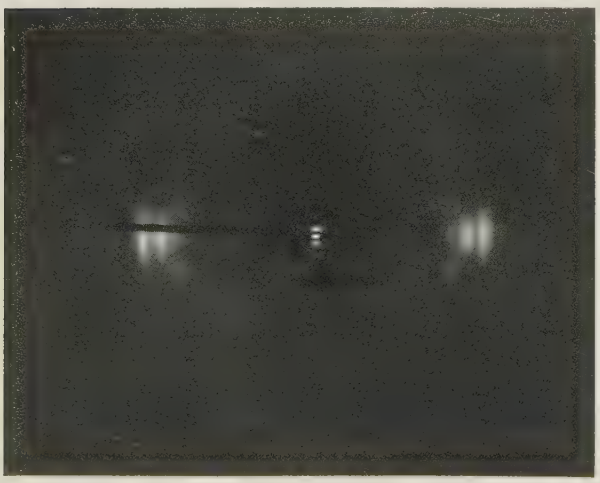

Abb. 8

2. Verschiedene röntgenographische Beobachtungen an Polyurethan

Die größte Röntgenperiode auf dem Äquator der Aufnahmen beträgt etwa 7,3 Å. Läßt man die Röntgenstrahlen parallel zu einem gewalzten Präparat einfallen, so fällt dieser Reflex stark, bei senkrechtem Einfall dagegen schwach aus. Es handelt sich offenbar um einen (00l)-Reflex von einer Ebene parallel zum ebenen Kettenrost. Wir versuchten daher, den Reflex als (001) zu indizieren und die sehr starke Äquatorinterferenz von 3,62 Å als (002). Röntgenogramme von mit 1%iger Phenollösung auf 100° 15 Minuten lang erhitzten Perlon U-Borsten ergaben jedoch, daß sich die paratropen Reflexe verschärfen und ihre Orientierung weitgehend verlieren, während der Reflex bei 7,3 Å weiterhin diffus und kreisförmig orientiert bleibt. Daraus geht hervor, daß dieser Reflex nicht von dem normalen Gitter des Polyurethans stammt. Möglicherweise liegen ähnliche Verhältnisse wie bei Nylon vor. Hier hatten Bunn und Garner ebenfalls einen Äquatorreflex bei etwa 8 Å gefunden, der aber nach Prüfung der Präparate mit streng monochromatischem Röntgenlicht verschwunden war (9a).

Weiterhin waren Beobachtungen interessant, welche an aus der Schmelze gegossenen Filmen von Polyurethanharz (Igamid U) gemacht wurden. Igamid U wurde auf dem Objektträger durch Erhitzen auf 195° geschmolzen und ein dünner Film gebildet. Nach langsamem Abkühlen auf 20° wurden Präparate erhalten, welche erwartungsgemäß ein fast isotropes Röntgenogramm liefern, d. h. die beiden stärksten paratropen Reflexe d_{200} und d_{002} sind zu Kreisen ausgezogen, die auf dem Äquator verstärkt sind. Bemerkenswerterweise wurde auf dem Meridian der Röntgenaufnahme ein sichelförmig orientierter schar-

fer Reflex gefunden, welcher einem Netzebenenabstand von 3,95 Å entspricht. (Abbildung 9.) Der Effekt läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß Polyurethan nicht nur die normale trikline Modifikation bildet, sondern auch in einem hexagonalen Gitter vorkommen kann, wie dies von Brill (8) bei erhitzten Polyamiden aus Polyhexamethylenadipinamid gezeigt worden ist. In dem entsprechenden Röntgenogramm tritt an Stelle von d_{200} und d_{002} sowie d_{002} nur ein paratroper Reflex auf, welcher einem Netzebenenabstand etwa in der Mitte zwischen d_{200} und d_{002} entspricht. Man vergleiche hierzu auch die Arbeit von Kordes et al. (18), welche zeigten, daß von der Düse ohne jeden Zug abgenommene Perlonborsten zuweilen nur eine Interferenz von 4,17 Å im Röntgenogramm aufweisen, wobei die ursprünglich monokline Symmetrie in eine hexagonale übergegangen ist. Der hexagonale paratrope Reflex (Abb. 9)

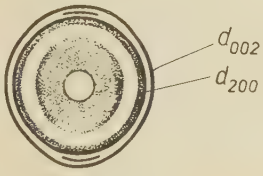

Abb. 9

befindet sich offensichtlich deswegen auf dem Meridian, weil die hexagonale Modifikation auf dem Objektträger in einem Winkel von etwa 90° in bezug auf die trikline Modifikation kristallisiert (orientiertes Aufwachsen).

Die Röntgenaufnahmen wurden in der Röntgenabteilung des Mineralogischen Institutes der Universität Heidelberg hergestellt. Herrn Professor Dr. W. Borchert, jetzt München, und seinem Assistenten, Herrn K. Kohler, ist der Verfasser zu besonderem Dank für die mannigfache Hilfe bei der Durchführung der Arbeiten verpflichtet. Das Röntgenrohr wurde vom Verein der Textilchemiker und Koloristen (Präsident: Prof. Dr. Ing. E. Elöd, Badenweiler) zur Verfügung gestellt.

Zusammenfassung

1. Borsten aus Polyurethan (Polyadditionsprodukt von Hexamethylendiisocyanat und Butylenglykol) wurden auf Veränderungen im Feinbau nach Erhitzen, Quellung in 5%igem Phenol und Dehnen untersucht.

2. Es wurde gefunden, daß die Langperiode auf dem Meridian der Röntgenaufnahmen von 75 auf 125 Å zunimmt, wenn die Polyurethanfäden jeweils 2 Stunden lang auf Temperaturen bis zu 170° erhitzt und anschließend langsam abgekühlt werden.

3. Diese Zunahme der Langperiode setzt im Gebiet der Erweichungstemperatur ein. Auch die gleichzeitig gemessene Kontraktion der Fäden beweist eine Parallele zwischen Erweichungs- bzw. Kontraktionstemperatur und Aufweitung der Langperiode.

4. Verhindert man die freie Kontraktion durch Erhitzen der Fäden unter Spannung, so beobachtet man eine weniger starke Aufweitung der Langperiode.

5. Dieselben Phänomene wie Kontraktion der Fäden bei gleichzeitiger Aufweitung der Langperiode wurden auch beobachtet, wenn man die Polyurethanborsten in Wasser unter Druck bis auf 145° erhitzt oder schließlich in eine 5%ige Phenollösung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes der Phenolaufnahme einlegte.

6. Es wurde gefunden, daß die Aufweitung der Langperiode in 5%igem Phenol bei Zimmertemperatur teilweise reversibel ist.

7. Die Modellvorstellungen zur Deutung des Auftretens von Langperiodenreflexen auf dem Meridian der Röntgenogramme von synthetischen Fasern wie Polyamiden, Polyestern usw. werden diskutiert.

Literatur

1) Abbott, N. J., u. A. G. Goodings, J. Textile Inst. **40**, T. 232 (1949).
2) Arnett, L. M., E. P. H. Meibohm und A. F. Smith, J. Polymer Sc. **5**, 737 (1950).
3) Bayer, O., Annalen **549**, 286 (1941); Angew. Chem. A **59**, 257 (1948).
3a) Bear, R. S., Vortrag New York, Sept. 1951
4) Bergmann, M. E., I. Fankuchen und H. Mark, Textile Res. J. **18**, 1 (1948).
5) Brenschede, W., Kolloid-Z. **114**, 35 (1949).
6) Brenschede, W., Z. Elektrochem. **54**, 191 (1950)
7) Brill, R. Interner IG-Bericht (Oppau 6. 6. 1939); (Oppau 26. 2. 1941).
8) Brill, R., J. prakt. Chem. **161**, 49 (1942).
9) Brill, R., Z. physikal. Ch. (B) **53**, 61 (1943).
9a) Bunn, C. W. und E. V. Garner, Proc. Roy. Soc. A **189**, 39 (1947).
10) Clark, G. L., M. H. Mueller und L. L. Stott, Ind. Eng. Chem. **42**, 831 (1950).
11) Hees, W. Melliand Textilber. **32**, 215 (1951).
11a) Heß, K., H. Kießig und W. Philippoff, Naturwiss. **26**, 186 (1938).
12) Hess, K. und H. Kießig, Naturwiss. **51**, 171 (1943); Z. phys. Chem. (A) **193**, 196 (1944).
13) Hess, K. und H. Kießig, Chem. Ber. **81**, 327 (1948).
13a) Herbst, M., Z. Elektrochem. **54**, 318 (1950).
13b) Herbst, M., Private Mitteilung.
14) Hosemann, R., Kolloid-Z. **125**, 149 (1952).
15) Jenckel, E. und H. Wilsing, Z. Elektrochem. **53**, 4 (1949).
16) Jenckel, E. und E. Klein, Kolloid-Z. **118**, 86 (1950).
17) Kauffman J. und W. George, J. Appl. Physics **21**, 431 (1950).
18) Kordes, E., F. Günther, L. Büchs und W. Göltner, Kolloid-Z. **119**, 23 (1950).
18a) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942).
19) Meibohm, E. P. H. und A. F. Smith, J. Polymer Sc. **7**, 449 (1951).
20) Meyer-Mark, Makromolekulare Chemie, 148 (Leipzig 1950).
21) Müller, F. H., Kolloid-Z. **95** (1941).
22) Speakman J. B. und A. K. Saville, J. Textile Inst. **37**, P 271 (1946).
22a) Wallner, L. G., Mh. Chem. **79**, 86 (1948).
23) Zahn, H. und H. Brauchhoff, Biochem. Z. **318**, 401 (1948).
23a) Zahn, H., Kolloid-Z. **113**, 157 (1949).
24) Zahn, H. und K. Kohler, Kolloid-Z. **118**, Heft 2 (1950).
25) Zahn, H. und U. Winter, Melliand Textilber. **32**, 534 (1951).

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Suomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)

Die Solubilisation von Polyvinylazetat

Von Naoya Sata und Shûji Saito

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 7. August 1952)

1. Einleitung

Die Solubilisation ist eine Erscheinung, bei welcher sich eine sonst wasserunlösliche flüssige oder feste Substanz in der wässerigen Lösung einer Seife oder eines Waschmittels vollkommen klar und thermodynamisch stabil löst (1, 2, 3). Der Mechanismus dieses Lösens wird dadurch erklärt, daß die Moleküle solcher Substanzen in die in Lösung vorhandenen Seifen- oder Emulgatormizellen eindringen. Bisher ist diese Solubilisation nur an niedermolekularen Substanzen wie z. B. Benzol gefunden worden, bei hochmolekularen Verbindungen aber kaum untersucht worden. Wir haben gefunden, daß man wasserunlösliches, hochmolekulares Polyvinylazetat (weiterhin abgekürzt als PVAz) bei Gegenwart von Na-Dodecylsulfat geeigneter Konzentration klar und stabil im Wasser solubilisieren kann. Es wurde eine Reihe von Untersuchungen über Solubilisation von PVAz von verschiedenen Polymerisationsgraden ausgeführt, um dadurch den Solubilisationsmechanismus hochmolekularer Verbindungen zu klären.

2. Versuchsmaterial und Meßmethode

a) Die Herstellung der Proben und die Bestimmung von deren Durchschnittspolymerisationsgrad: Um Verseifung des PVAz zu vermeiden, haben wir neutrales Na-Dodecylsulfat (weiterhin abgekürzt als 'Seife' oder NDS) verwendet. Die PVAz wurden in Blockpolymerisation hergestellten Präparaten einer bekannten Firma entnommen, deren Durchschnittspolymerisationsgrade (DP) zu 560, 1500 und 4350 angegeben waren. Zuerst haben wir eine Azetonlösung dieser PVAz hergestellt. In diese tropften wir unter kräftigem Rühren Wasser hinein. Man erhält dadurch eine milchigtrübe Kolloidlösung nach der Weimarnschen Methode des Wechsels des Lösungsmittels. Das Azeton wird dann zuerst durch vorsichtiges Erwärmen und anschließend durch Dialyse während einer Woche gegen eine Zellophanmembran ausgetrieben. Der Durchschnittspolymerisationsgrad dieses kolloiddispersen PVAz wurde folgendermaßen festgestellt. Eine bestimmte Menge des Sols wurde bei 60° C abgedampft und unter erniedrigtem Druck getrocknet. Man löste die vollkommen trokkene Masse in Azeton und führte damit die Viskositätsmessungen aus. Der DP wird nach folgenden Formeln berechnet (4):

$$\frac{\eta_{sp}/c_p}{1 + 0{,}275\ \eta_{sp}} = [\eta], \qquad \log DP = 1{,}613 \log \frac{[\eta] \cdot 10^4}{7{,}15}.$$

η_{sp}: Spezifische Viskosität der Azetonlösung von PVAz (20° C),
$[\eta]$: Viskositätszahl,
c_p: Konzentration von PVAz (gr in 1000 ccm Azeton).

b) Die Meßmethode der Solubilisation. Eine bestimmte Menge des in obenerwähnter Weise hergestellten Sols wird mit Seifenlösung geeigneter Konzentration gemischt und in einen Thermostaten von 20° C gebracht. Nach einigen Stunden verschwindet die Trübung fast vollkommen, und man sieht, daß das PVAz solubilisiert ist. Wir haben festgestellt, daß die Lösung während der Reaktion neutral bleibt, also eine Verseifung der PVAz nicht statthat. Um die Erscheinung vollkommen das Gleichgewicht erreichen zu lassen, hielten wir in Reagenzrohren eingeschmolzene Proben fünf bis sieben Tage im Thermostat. Den Lösungszustand von PVAz, d. h. den Verlauf des Solubilisationsvorganges verfolgten wir durch Viskositätsmessung mit einem Ostwaldschen Viskosimeter an den PVAz-Seifenlösungen und Seifenlösung selbst, woraus man die spezifische Viskosität (η_{rel} -1) ausrechnen kann. η_{rel} ist also das Verhältnis der Viskosität der PVAz-Seifenlösung gegen die Viskosität der entsprechenden Seifenlösung selbst.

Die Tabellen 1, 2, 3 und die Abbildungen 1, 2, 3 zeigen die Zusammenhänge zwischen diesen reduzierten Viskositäten (η_{sp}/c_p) und den Konzentrationen des PVAz (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). c_p und c_s sind die Konzentration von PVAz (DP = 560, 1500, 4350) und von Seife in Gewichtsprozenten. In den Abbildungen stellt jeweils die Ordinate η_{sp}/c_p und die

Abszisse c_p dar. Die Kurven für Azetonlösung wurden mit den $[\eta]$-Werten nach den obigen Formeln berechnet und eingetragen. In Abb. 1 und 2 sind auch die Viskositätszahlen des Sols ohne Seifenzusatz eingetragen. Die Viskosität dieses Sols läßt fast keinen Unterschied erkennen gegenüber der Viskosität des reinen Wassers, d. h. des Lösungsmittels, aber mit zunehmender Seifenkonzentration (c_s) nimmt die Viskosität allmählich zu.

Im Versuch mit der Probe von $DP = 560$ (Abb. 1) für $c_s = 0{,}3\%$ sind die Lösungen in der Nähe von $c_p = 0{,}1\%$ noch weiß trüb, aber für $c_s = 0{,}5\%$ sind sie unterhalb $c_p = 0{,}2\%$ schon vollkommen klar, und erst bei $c_p = 0{,}25\%$ fangen sie an, eine Opaleszenz zu zeigen. Mit zunehmendem c_p wird die Trübung stärker und η_{sp}/c_p nimmt dann weiter ab. In der Seifenlösung $c_s = 1\%$ ist das System im ganzen Versuchsbereich von c_p vollkommen durchsichtig klar. η_{sp}/c_p erreicht in der Nähe $c_s = 1\%$ ihren Maximalwert und nimmt dann allmählich wieder ab.

Dieselbe Tendenz erkennt man in Abb. 2 ($DP = 1500$) noch deutlicher. Bei PVAz vom $DP = 1500$ sind, wie bei $DP = 560$, die Lösungen für $c_p = 0{,}1\%$ unterhalb $c_s = 0{,}3\%$ getrübt, und erst oberhalb $c_s = 0{,}5\%$ werden sie klar. Oberhalb $c_p = 0{,}2\%$ wird die Lösung opaleszierend und η_{sp}/c_p fällt auch stark ab. Oberhalb $c_s = 1\%$ sind alle Lösungen im ganzen Versuchsbereich von c_p durchsichtig. Aber $[\eta]$ nimmt mit zunehmendem c_s allmählich ab wie im Falle des $DP = 560$. Unterhalb der Konzentration $c_s = 1\%$ erkennt man auch wieder die Tendenz, daß die $[\eta]$-Werte nach denen der Konzentration $c_s = 1\%$ hin konvergieren.

Für PVAz vom $DP = 4350$ (Abb. 3) wird das System mit einer Seifenkonzentration von $c_s = 0{,}5\%$ bei $c_p = 0{,}1\%$ opa-

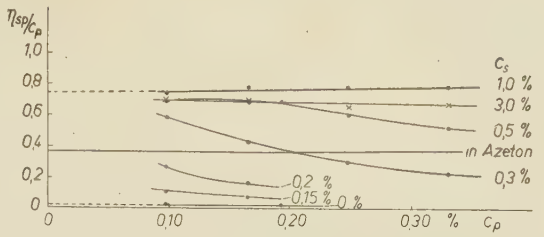

Abb. 1. Der Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und PVAz-Konzentration (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). $DP = 560$ (20° C)

leszierend. Für $c_s = 1\%$ fängt die Opaleszenz erst bei $c_p = 0{,}18\%$ merklich an und wird für $c_p = 0{,}36\%$ besonders deutlich, zugleich ist eine auffallende η_{sp}/c_p-Zunahme merkbar. Für $c_s = 3\%$ ist jede Lösung im Gesamtbereich von c_p durchsichtig solubilisiert, doch sind die $[\eta]$-Werte kleiner als die für $c_s = 1\%$. Die η_{sp}/c_p-c_p-Kurven für $c_s = 0{,}5\%$ und 1% laufen in der Grenze $c_p \to 0$ zusammen, genau so wie in den Fällen $DP = 560$ und 1500.

Die Abb. 4 und 5 geben die η_{sp}/c_p-c_s-Kurven aus Tab. 1 für $c_p = 0{,}099\%$ und

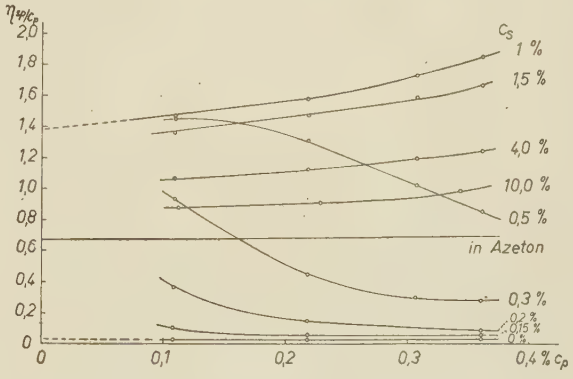

Abb. 2. Der Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und der PVAz-Konzentration (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). $DP = 1500$ (20° C)

Tabelle 1

η_{sp}/c_p-Werte von PVAz in Seifenlösung
$DP = 560$, ($[\eta]$ von PVAz in Azeton = 0,362); Temperatur 20° C

PVAz-Konzentration (c_p)	Seifenkonzentration (c_s) 0	0,15	0,20	0,30	0,50	1,0	3,0
0,099	0,025 (T)[1]	0,11 (T)	0,27 (O)[2]	0,59 (O)	0,69 (D)[3]	0,74 (D)	0,70 (D)
0,165	—	0,07 (T)	0,16 (T)	0,43 (T)	0,69 (D)	0,78 (D)	0,69 (D)
0,192	0,021 (T)	—	—	—	0,68 (D)	—	—
0,248	—	—	—	0,30 (T)	0,61 (O)	0,78 (D)	0,66 (D)
0,330	—	—	—	0,23 (T)	0,53 (O)	0,79 (D)	0,68 (D)

T[1]) = Trüb; O[2]) = Opaleszierend; D[3]) = Durchsichtig.

Tabelle 2

η_{sp}/c_p-Werte von PVAz in Seifenlösung
$DP = 1500$, ($[\eta]$ von PVAz in Azeton = 0,673); Temperatur 20° C

PVAz-Konzentration (c_p)	Seifenkonzentration (c_s) 0	0,15	0,20	0,30	0,50	1,0	1,5	4,0	10,0
0,108	0,022 (T)	0,10 (T)	0,37 (T)	0,94 (O)	1,45 (D)	1,47 (D)	1,37 (D)	1,07 (D)	—
0,112	—	—	—	—	—	—	—	—	0,88 (D)
0,216	0,024 (T)	0,05 (T)	0,15 (T)	0,45 (T)	1,32 (O)	1,58 (D)	1,47 (D)	1,13 (D)	—
0,228	—	—	—	—	—	—	—	—	0,91 (D)
0,306	—	—	—	0,30 (T)	1,03 (T)	1,74 (D)	1,60 (D)	1,20 (D)	—
0,342	—	—	—	—	—	—	—	—	0,99 (D)
0,360	0,024 (T)	0,05 (T)	0,08 (T)	0,28 (T)	0,86 (T)	1,85 (D)	1,67 (D)	1,25 (D)	—

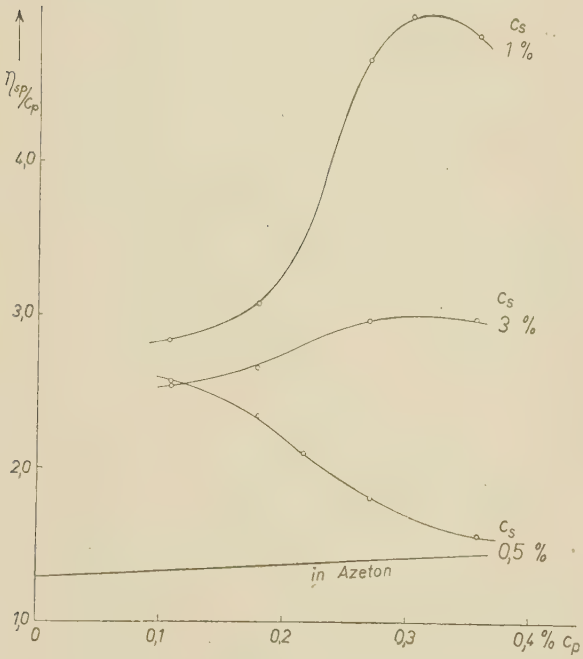

Abb. 3. Der Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und der PVAz-Konzentration (c_p) bei verschiedenen Seifenkonzentrationen (c_s). $DP = 4350$. (20° C)

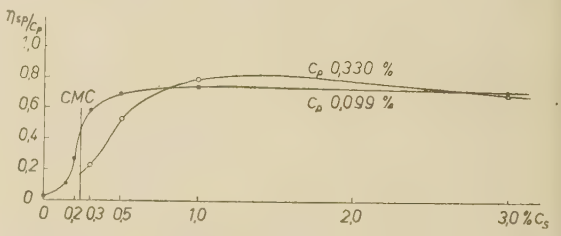

Abb. 4. Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und Seifenkonzentration (c_s). $DP = 560$ (20° C)

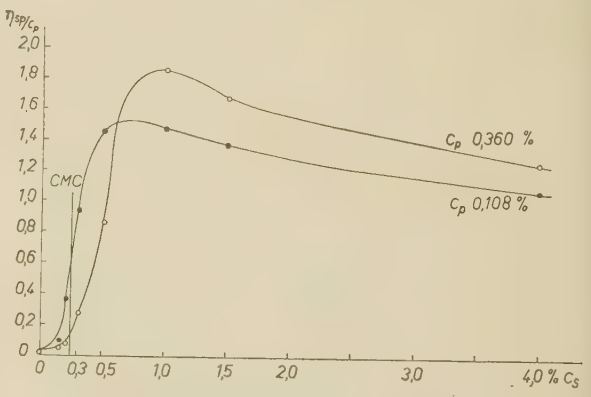

Abb. 5. Zusammenhang zwischen η_{sp}/c_p und Seifenkonzentration (c_s). $DP = 1500$ (20° C)

0,330% und aus Tab. 2 für $c_p = 0{,}108\%$ und 0,360% wieder.

Tabelle 3

η_{sp}/c_p-Werte von PVAz in Seifenlösung
$DP = 4350$, ($[\eta]$ von PVAz in Azeton = 1,288); Temperatur 20° C

PVAz-Konzentration (c_p)	Seifenlösung (c_s) 0,5	1,0	3,0
0,107	2,58 (O)	2,83 (D)	2,55 (D)
0,179	2,35 (T)	3,08 (O)	2,66 (D)
0,216	2,11 (T)	—	—
0,268	1,81 (T)	4,67 (O)	2,98 (D)
0,304	—	4,96 (O)	—
0,357	1,57 (T)	4,82 (T)	2,99 (D)

Zum Vergleich haben wir einen Solubilisationsversuch mit niedermolekularer Substanz, mit Benzol in 3%-iger Na-Oleatlösung (NaOH = 0,01 n) angestellt, und zwar die spezifische Viskosität von solubilisierter Benzol-Seifenlösung gemessen. Abb. 6 gibt die Ergebnisse wieder. Hier bedeutet c_b die Benzol-Konzentration in Gewichtsprozent.

3. Diskussion

Im allgemeinen wird Solubilisation, da sie stets in Seifen- oder Waschmittellösungen, d.h. in mizellaren Lösungen, vorkommt, mit der Struktur der Mizelle verknüpft

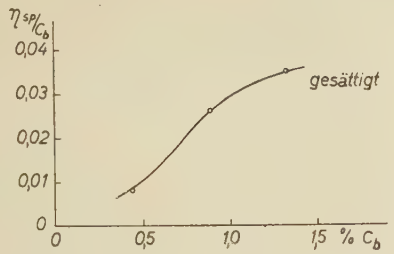

Abb. 6. η_{sp}/c_b-c_b-Diagramm von solubilisierter Benzol-Seifenlösung (3% Na-Oleatlösung) 20° C

sein. Die Solubilisationsmechanismen, die bis jetzt vorgeschlagen worden sind, können wir in folgenden drei Typen zusammenfassen:

(a) Nichtpolare Verbindungen wie Benzol oder Paraffin werden dadurch solubilisiert, daß sie in das Innere der radial orientierten Seifenmizellen eindringen (Abb. 7a).

(b) Polare Verbindungen wie höhere Alkohole, Amine oder Farbstoffe werden zwischen die orientierten Seifenmoleküle der Mizelle ebenfalls gerichtet eingelagert (Abb. 7b).

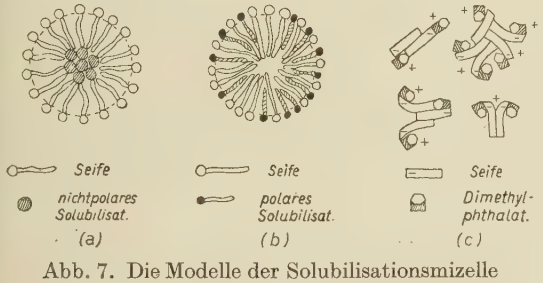

Abb. 7. Die Modelle der Solubilisationsmizelle

(c) Verbindungen wie z. B. Dimethylphthalat, welche weder in Wasser noch im hydrophoben Kohlenwasserstoffanteil der vorhandenen Mizellen löslich sind, werden an bestimmte Stellen der besonders kleinen Mizellen adsorbiert und so solubilisiert (5) (Abb. 7c). Die Abb. 7a, b und c sind die schematischen Skizzen der Solubilisationsmizellen für die obenerwähnten Typen.

Nach Klevens (1) besteht eine K-Dodekanoat-Mizelle (0,63 n = 15%) bei 20° Celsius ungefähr aus 150 Seifenmolekülen, und die Zahl der darin solubilisierten Moleküle beträgt 126 für Benzol (Molekulargewicht 78), 59 für n-Pentan (Mgw. 72) und 14 für n-Dekan (Mgw. 142). Im allgemeinen nimmt sie mit zunehmendem Molvolumen des Solubilisates stark ab. Als Verbindungen von höheren Molekulargewichten, die bis jetzt solubilisiert worden sind, können wir 1,2,5,6-Dibenzanthrazen (Mgw. 278), n-Dekosan (Mgw. 324) usw. nennen.

Das Molekulargewicht von PVAz, das wir gebraucht haben, ist viel höher und beträgt von 47300 ($DP = 560$) bis 383000 ($DP = 4350$). Je höher der Polymerisationsgrad, desto schwieriger findet erwartungsgemäß Solubilisation statt, d. h., desto größere Konzentrationen an Seife sind notwendig. Nach Abb. 1, 2 und 3 muß man erwarten, daß in Seifenlösung von noch höherer Konzentration schließlich auch PVAz von noch höheren Molekulargewichten solubilisiert werden könnte. Die Tatsache, daß PVAz von so hohen Polymerisationsgraden in 1% Seifenlösung solubilisiert wird, lassen Mechanismen wie in den Abb. 7a oder b ausgeschlossen erscheinen. Die Solubilisat-Moleküle (PVAz) wären viel größer als die Seifenmizellen.

Vergleicht man η_{sp}/c_p von PVAz und η_{sp}/c_b von Benzol in Seifenlösung, so folgt, daß das PVAz in der Seifenlösung in gestrecktem Zustande gelöst sein muß, und zwar, da die $[\eta]$-Werte von PVAz in Seifenlösung größer als in Azetonlösung sind — in der Nähe von $c_s = 1\%$ erreichen sie ungefähr den doppelten Wert — müssen die PVAz-Moleküle in den Seifenlösungen wesentlich gestreckter als in Azeton sein. Dabei gilt Azeton schon als ein gutes Lösungsmittel für PVAz. Aus der Tatsache, daß PVAz in Paraffinen unlöslich ist und daß die Seifenmizelle im Vergleich mit dem PVAz-Molekül verhältnismäßig klein ist, erweist sich schließlich keines der bisherigen Solubilisationsmodelle als ausreichend, um die Erscheinung vollständig zu erklären.

Der Prozeß der Solubilisation wird neuerdings so verstanden, daß die Solubilisatmoleküle in den Kohlenwasserstoffteil der Seifenmizelle eindiffundieren und dort haften bleiben (1, 6). Zur Solubilisation ist das Vorhandensein der Seifenmizelle also unbedingt nötig, d. h. die Konzentration der Seife muß größer als die kritischen Mizell-Konzentration (CMC) sein. Nach unseren Versuchen sind die η_{sp}/c_p-Werte bei der CMC von Na-Dodecylsulfat (0,25%) (7) schon ziemlich groß und um so größer, je kleiner die Polymerenkonzentration (c_p) ist. Tatsächlich ist in der 0,2%-Seifenlösung (d. h. unterhalb CMC) eine Lösung von z. B. $c_p = 0{,}001\%$ vom $DP = 560$ oder 1500 vollkommen durchsichtig und weist deutlich darauf hin, daß die Solubilisation hier auch unterhalb der CMC eintreten kann, wenn nur c_p genügend klein ist.

Die zum Solubilisieren nötige Seifenmolekülzahl pro ein Grundmolekül von PVAz in Seifenlösung läßt sich in unserem Fall zu wenigstens 0,7 für PVAz von $DP = 560$; 0,8 für $DP = 1500$ und 2 für $DP = 4350$ errechnen. Dies bedeutet, daß mit höherem Polymerisationsgrad die notwendige Seifenkonzentration zur Solubilisation ebenfalls steigt.

Der Solubilisationsmechanismus von hochmolekularen PVAz ist noch nicht geklärt; wir möchten vorläufig die folgenden zwei Möglichkeiten vorschlagen:

I) Polyelektrolyt-Mechanismus: Die Seifenanionen adsorbieren zunächst, vielleicht mit ihren ionisierten Teilen, an polaren Stellen der anfangs vorhandenen fest geknäuelten hydrophoben PVAz-Teilchen. Durch gegenseitige elektrische Abstoßung zwischen den adsorbierten Seifenanionen werden die hydrophoben PVAz-Teilchen entknäuelt und solubilisiert. Mit zunehmender Seifenkonzentration nehmen die freien Mizellen ebenfalls zu, und deren Ladungen drücken dann die entknäuelten Moleküle von PVAz wieder zusammen. Hierdurch erklärt sich die η_{sp}/c_p-Abnahme bei höherer Seifenkonzentration ähnlich wie für Polyelektrolyte (8, 9). Oder: durch die Adsorption von Seifenanionen verhält sich das PVAz wie eine Polyseife und solubilisiert sich von selbst (10), weil η_{sp}/c_p mit zunehmender Seifenkonzentration wiederum abnimmt.

II) Lösungsmittelgemisch-Mechanismus: Die Tatsache, daß PVAz weder in Wasser noch in Paraffinen, wohl aber in Seifenlösung löslich ist, läßt uns an die sogenannte *Cosolvency*-Erscheinung (13) denken, bei welcher eine im einzelnen Lösungsmittel unlösliche Substanz sich im Gemisch von zweien löst. Nach unseren Versuchen sind, um ein Volumteil 0,33%-PVAz-Wasser-Suspension vollständig klar aufzulösen, wenigstens zwei Volumteile Azeton nötig, wohingegen nur eine sehr kleine Menge von NDS (Seife) für den gleichen Effekt genügt. Ein solcher Fall ist bisher in der sogenannten einfachen Cosolvency-Erscheinung noch nicht gefunden worden.

Diese Erscheinung kann also durch die spezifische Wirkung der kolloiden Elektrolyte verständlich werden, und zwar durch einen Mechanismus, bei dem an PVAz selektive Adsorption eine Rolle spielt. Für eine vollständige Erklärung der Solubilisationserscheinung von PVAz sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig.

Diese Untersuchungen wurden zum Teil auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Herrn J. Hino der Morimata Co. (Osaka) und Herrn K. Takahasi und Herrn K. Watanabe der Nippon Yusi Gesellschaft (Osaka) sind wir für die Überlassung des PVAz und Na-Dodecylsulfats zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

1) Das an sich wasserunlösliche hochmolekulare Polyvinylazetat (PVAz) löst sich in Na-Dodecylsulfatlösung geeigneter Konzentration und ergibt vollkommen klare und beständige Lösung, nämlich durch Solubilisation.

2) Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto größer wird die zur Solubilisation notwendige Seifenkonzentration.

3. $[\eta]$ von PVAz ist in Seifenlösung größer als in Azetonlösung. Daraus kann man schließen, daß die PVAz-Moleküle in der Seifenlösung noch aufgelockerter gelöst sind als in sogenannten guten Lösungsmitteln wie Azeton.

4. Die bisherigen Mizellen-Mechanismen für die Solubilisation sind nicht zur Erklärung der Solubilisation hochmolekularer Substanz brauchbar, so daß irgend ein neuer Mechanismus gefunden werden muß, um die Erscheinungen zu erklären. Einige Möglichkeiten werden vorgeschlagen.

Literatur

1) Klevens, H. B., Chem. Rev. **47**, 1 (1950).
2) McBain, J. W., Frontiers in Chemistry **8**, 133 (1950).
3) Stearn, R. S., H. Oppenheimer, E. Simon und W. D. Harkins, J. Chem. Phys. **15**, 496 (1947).
4) Sakurada, T. und T. Chiba, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Kogyo Kagaku Zassi) **47**, 133 (1944).
5) McBain, J. W. und H. McHan, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3838 (1948).
6) Harkins, W. D., J. Polym. Sci. **5**, 217 (1950).
7) Hess, K., W. Philippoff, H. Kiessig, Kolloid-Z. **88**, 49 (1939).
8) Künzle, O., Rec. Trav. Chim. **68**, 699 (1949).
9) Fuoss, R. M. und U. P. Strauss, J. Polym. Sci. **3**, 602 (1948).
10) Strauss, U. P. und E. G. Jackson, J. Polym. Sci. **6**, 649 (1951).; ibid. **7**, 473 (1951).
11) Gee, G., Trans. Far. Soc. **40**, 468 (1944).
12) Scott, R. L., J. Chem. Phys. **17**, 268 (1949).
13) Palit, S., S. Colombo und H. Mark, J. Polym. Sci. **6**, 298 (1951).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Berechenbare Eigenschaften technischer Gummimischungen

Von E. Schreuer

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1952)

1. Reale und ideale Mischungen

Versteht man unter realen Mischungen solche, deren resultierende Eigenschaften nicht als Summe der partiellen Eigenschaften ihrer Komponenten dargestellt werden können, so müssen technische Kautschukmischungen unter diese Gruppe gerechnet werden. Dies kommt schon in der üblichen Bezeichnung der Mischungskomponenten zum Ausdruck, die man nach aktiven Zuschlägen und bloßen Füllstoffen unterscheidet. Denn mit dem Begriff der Aktivität eines Zuschlages verbindet man die Vorstellung einer wesenhaften Veränderung am Mischungsträger, während der Füllstoff die Eigenschaften des Trägers nur über das Beteiligungsverhältnis zu verändern in der Lage ist.

Tatsächlich steht in den meisten Fällen die Änderung technisch wichtiger Eigenschaften in keinem augenfälligen Zusammenhang mit den entsprechenden partiellen Eigenschaften der aktiven, die Änderung bewirkenden Komponente; Beurteilung, bzw. Planung und Lenkung der Eigenschaften von Gummimischungen ist im wesentlichen Empirie.

Dennoch gibt es einige physikalische Bestimmungsgrößen, die sich offensichtlich wie in einer idealen Mischung aus den individuellen Daten der Mischungspartner errechnen lassen: Die Dichte z. B., additiv aus den Partial-Dichten der Mischungspartner aufsummiert, stimmt mit der Dichte der fertigen Mischung so gut überein, daß dieser Vergleich in der Praxis vielfach neben anderem zur Kontrolle der Rezeptur dient. Man muß daraus schließen, daß beim Mischungsvorgang und bei der Vulkanisation eine ins Gewicht fallende Volumänderung und eine damit stets verbundene Änderung der inneren Energie nicht auftritt.

Diese Folgerung veranlaßte den Verf., auf eine Additivität auch jener thermodynamischen Eigenschaften zu schließen, welche mit der inneren Energie in engstem Zusammenhang stehen: Es sind dies der kubische Ausdehnungskoeffizient α, die spezifische Wärme c_p und die Kompressibilität $\varkappa$. Eine Untersuchung der für den Gough-Joule-Effekt maßgeblichen thermoelastischen Konstanten

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_s = \frac{J \cdot T \cdot \alpha}{\varrho \cdot c_p} \qquad [1]$$

ϱ = Dichte,
J = therm. Arbeitsäquivalent,
T = abs. Temperatur,
ϑ = Temperatur
p = Druck

an einer Reihe sehr verschiedener Gummimischungen ergab in der Tat eine innerhalb der Meßgenauigkeit liegende Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den nach der Mischungsregel errechneten Werten dieser Größe (1).

Dagegen hatten (im Zusammenhang mit Dämpfungsfragen unternommene) Messungen der Kompressibilität an den gleichen Gummiproben Abweichungen von den nach der Mischungsregel berechneten Werten ergeben, die mit ca. $\pm$ 10% außerhalb der Meßgenauigkeit lagen. Dies Ergebnis wurde zum Anlaß genommen, einmal das ganze System der obengenannten thermodynamischen Größen in Hinsicht auf ihre Additivität zu prüfen und auf Zusammenhänge seiner offenbar doch vorhandenen Abweichungen zu untersuchen.

2. Versuchsanordnung und Rechenmethoden

Zur Bestimmung von Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität wurde ein und dasselbe Meßgefäß benutzt. Es ist im wesentlichen ein messingner Behälter (Inhalt ca. 9 ccm) zur Aufnahme der Probe, der mit einem aufgeschliffenen Deckel versehen ist. Der Deckel wird mit etwas Hahnfett angedrückt und mit 3 Schrauben befestigt. In eine Bohrung des Deckels ist eine kalibrierte Kapillare (1 mm ⌀) mit Araldit druckdicht und wasserfest eingekittet. Das Gefäß wird nach Einbringen der Probe verschlossen und unter Vakuum mit Wasser bis zu irgendeiner Marke des Steigrohres aufgefüllt.

Für die Dichtemessung wird das Gefäß in bekannter Weise als Pyknometer benutzt.

Bei der Messung des Ausdehnungskoeffizienten wird das Gefäß in einen wassergefüllten Thermostaten gesetzt und die Volumänderung mit der Temperatur an der Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus im herausragenden Teil der Kapillare gemessen. Ausdehnung des Gefäßes und des Füllwassers werden in bekannter Weise rechnerisch berücksichtigt.

Bei der Bestimmung der Kompressibilität wird das Gefäß so in ein stählernes Piezometerrohr gesetzt, daß die Kapillare im Gesichtsfeld zweier gegenüberliegender

Glasfenster erscheint. Die unter Druck eintretende Senkung des Meniskus wird mit einem schwach vergrößernden Mikroskop gemessen, die Kompressibilität des Füllwassers rechnerisch berücksichtigt. Die Druckmessung geschieht an einem dem Piezometer unmittelbar aufsitzenden technischen Manometer (15 Atm. mit $^1/_4$-Atm.-Teilung). Zur Druckerzeugung und -regelung dient eine Stickstoffflasche mit Reduzierventil.

Die exakte Bestimmung der spez. Wärme erfordert bei der geringen Wärmeleitfähigkeit der Proben und der Temperaturabhängigkeit der zu messenden Größe einen nicht unerheblichen Aufwand. Da eine solche Apparatur nicht zur Verfügung stand, wurde diese Größe auf eine neuartige, jedoch nicht weniger zuverlässige Weise aus der exakt gültigen Thomsonschen Formel errechnet: Löst man die Beziehung [1] nach c_p auf, so stehen rechts nur experimentell bestimmbare Größen, die entweder im Zuge der Untersuchung ermittelt wurden oder aus früheren Messungen vorlagen (1).

Diese indirekte Methode ist auch zur Ermittlung der spez. Wärme des Mischungsträgers (Perbunan) angewendet worden; sie ist ebenso wie die direkte kalorimetrische als eine experimentelle Methode anzusehen und zu bewerten.

Die Meßfehler der auf die beschriebene Weise ermittelten Größen sind durchweg kleiner als 2%, die der Dichte kleiner als 0,1%. Die Aufsummierung der Eigenschaften E_n der Mischungskomponenten zur resultierenden Eigenschaft $\bar{E}$ der Mischung geschieht gemäß der einfachen Mischungsregel stets nach der Vorschrift

$$\bar{E} = \Sigma_n k_n E_n \qquad [2]$$

wobei die k_n die Beteiligungsquoten der Stoffe in Volumprozenten (in bestimmten Fällen auch in Gewichtsprozenten) bedeuten. Das Verfahren bietet in unserem Falle dann gewisse Schwierigkeiten, wenn die Eigenschaften für einzelne Stoffe nicht oder nur ungefähr bekannt sind.

Aus Gründen der schon erwähnten Rezepturkontrolle liegen die Dichten aller Partner hinreichend genau vor. α, $\varkappa$, c_p sind für Schwefel, Ruße (Graphit) und die meisten anorganischen Zuschläge aus Tabellen zu entnehmen. Beim Mischungsträger dagegen und den zahlreichen organischen Zuschlägen, den Harzen, Beschleunigern, Weichmachern, Alterungsschutzmitteln, ist man auf eigene Messungen oder Schätzungen angewiesen. Zuschläge, die mit mehr als 1 Volumprozent an der Mischung beteiligt sind, wurden daher gesondert untersucht; die Eigenschaften der restlichen Zuschläge wurden unter Berücksichtigung ihrer Konsistenz, Dichte und Gruppenverwandtschaft geschätzt. Fehler bis zu 50% spielen bei ihrer geringen Beteiligung keine gewichtige Rolle mehr. In manchen Fällen genügt auch eine mittlere Angabe für alle Zuschläge einer gewissen Klasse (z. B. die Angabe, die Kompressibilität aller anorganischen Zuschläge mit Ausnahme von Schwefel betrage $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ kpd^{-1} cm^2), wenn die Eigenschaft dieser Klasse um eine Größenordnung kleiner ist als die der anderen Partner.

3. *Ergebnisse*

In der Abb. 1 sind die Ergebnisse der Kompressibilitätsmessungen dargestellt. Gemessen wurde hier in Intervallen von 1 kpd cm^{-2} (kg-Gew./cm^2) bis 10 Atm. einschließlich.

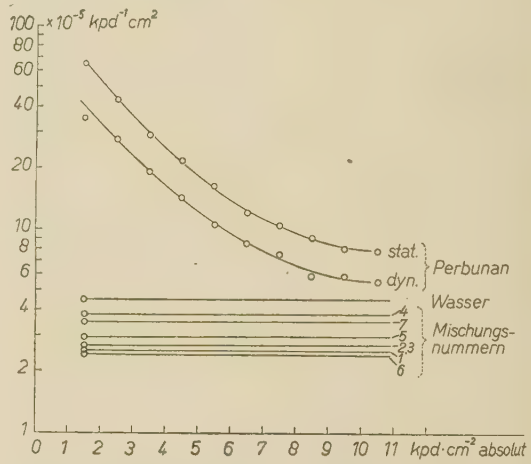

Abb. 1. Kompressibilitäten verschiedener Stoffe als Funktion des Druckes

Danach ist die Kompressibilität des Trägers (Perbunan) sehr stark druckabhängig und kommt erst bei 10 Atm. einem für Naturkautschuk angegebenen Literaturwert ($54 \cdot 10^{-6}$ kpd^{-1} cm^2) nahe. Sie ist ferner zeitabhängig, d. h., die Volumabnahme geschieht nicht momentan, sondern kriecht auf einen Endwert zu, der erst nach geraumer Zeit erreicht wird. Die Werte der als „dynamisch" bezeichneten Kurve wurden sogleich nach dem Druckhub abgelesen, die als „statisch" bezeichneten erst nach ca. 2 Minuten.

Zudem sind die Kurven erwartungsgemäß von vorhergehender Druckbelastung oder Erholungszeiten der Probe abhängig. Sie sind daher nicht exakt reproduzierbar und geben nur das Bild eines „mittleren" Verhaltens. Immerhin zeigen sie folgendes:

Die Konsistenz des Perbunans ist (zumindest in der untersuchten Probe) nicht völlig homogen, sondern zeigt mikroskopische Lunker, die mit Gas gefüllt sein dürften. Das eingeschlossene Gasvolumen, obgleich so klein, daß es die Dichte nicht sehr merklich herabzusetzen vermag, bewirkt eine riesige Steigerung der Anfangskompressibilität. Unter der Annahme, das

eingeschlossene Gas stehe etwa unter Atmosphärendruck, kann man das eingeschlossene Volum aus der Anfangskompressibilität roh zu etwa $2-4 \cdot 10^{-3}\, V_0$ abschätzen. Die Gaslunker kommunizieren nicht miteinander oder mit dem Außenraum; sie sind auch durch scharfes Evakuieren nicht zu entleeren.

Die Zeitabhängigkeit der Kompressibilität deutet auf einen Relaxationsprozeß hin; die Volumänderung vollzieht sich gegen einen inneren Widerstand, den man wohl zutreffend als Volumviskosität bezeichnen kann. Aus diesem Verhalten ist zu folgern, daß Kautschuk auch bei reiner (d. h. allseitiger) Kompressionsbeanspruchung eine Phasenverschiebung zwischen Druck- und Verdichtungszustand aufweist, d. h. bei periodischer Beanspruchung eine Dämpfung zeigen muß, deren Größe von der Frequenz des Beanspruchungszyklus abhängt. Nach bisher unveröffentlichten Messungen ist diese Kompressionsdämpfung an den untersuchten Mischungstypen in der Größenskala von 2—10% bei rund 20 Hz nachzuweisen.

Die Messung der sieben verschiedenen Gummiproben ergab, daß ihre Kompressibilitäten insgesamt unter der von Wasser lagen. Sie zeigen weder eine Druckabhängigkeit, noch eine auffällige Zeitabhängigkeit. Die ermittelten Werte sind ebenfalls in Abb. 1 eingetragen.

Man kann dies Ergebnis so deuten, daß beim Mischungsprozeß die Gaslunker des Trägers größtenteils ausgewalzt und entleert werden. Sicher ist, daß die Kompressibilität des Trägers in der Mischung kleiner ist als im Rohzustand und erst hier der „wahren", der stoffeigenen Kompressibilität entspricht. Eine Extrapolation der Meßwerte an den Proben auf 100% Perbunan unter Berücksichtigung der übrigen organischen Bestandteile ergibt eine Kompressibilität von ca. $45 \cdot 10^{-6}$ kpd^{-1} cm^2. Dieser Wert wurde bei der Rechnung mit partiellen Eigenschaften verwendet; aus einem Vergleich mit den Meßwerten ergibt sich, daß er eher zu hoch als zu niedrig gewählt ist.

Die Ergebnisse der Messung und Berechnung der Kompressibilität sowie aller anderen Eigenschaften sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Sie beziehen sich auf die gleichen Mischungstypen, die in der Arbeit (1) untersucht und in ihrem Bruttorezept dargestellt worden sind. Dabei ist bemerkenswert, daß die Probe Nr. 7 Naturkautschuk statt Perbunan als Mischungsträger enthält. Eine Probe dieses Trägers stand zur individuellen Untersuchung nicht zur Verfügung. Mit Ausnahme der zuverlässig vorliegenden Dichte wurden daher für die Rechnung alle seine Eigenschaften denen des Perbunans gleichgesetzt. In Abb. 2a—d sind nun die relativen Abweichungen zwischen gerechneten und gemessenen Werten der Dichte, der Kompressibilität, des Ausdehnungskoeffizienten und der spez. Wärme aufgezeichnet. Um das Auffinden eines Zusammenhanges zwischen diesen Abweichungen zu erleichtern, sind sie über einer beliebigen Folge der Probenummern (wie über einer Abzissenachse) notiert und zur Verdeutlichung der Variationstendenz miteinander verbunden. So ergibt sich unverkennbar, daß Kompressibilität, Ausdehnungskoeffizient und spez. Wärme einen gemeinsamen groben Gang der Abweichungen haben, dessen Ungenauigkeiten im einzelnen und dessen ungleiche mittlere Lage zur Achse $\frac{\Delta E}{E} = 0$ zunächst einmal Meß- und Rechenfehlern zugeschrieben werden können. Die Variationen der Dichte, die wesentlich kleiner gefunden werden als die anderen Abweichungen, sind nur scheinbar an diesem Gange unbeteiligt.

Tabelle 1

Stoff	Dichte gr · cm^{-3}		Kompr. x10^6 kpd^{-1} · cm^2		kub. Ausd. x10^5 · °C^{-1}		Spez. Wärme cal · gr^{-1} · °C^{-1}		Aktivitätszahl
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.	
Mischnr. 1	1,434	1,445	25,2	25,1	38,0	36,4	0,310	0,316	0,99
„ 2	1,367	1,381	26,7	24,1	38,4	33,6	0,353	0,306	1,59
„ 3	1,364	1,368	26,5	25,4	37,6	36,2	0,328	0,318	1,13
„ 4	1,190	1,194	37,9	37,4	53,1	53,7	0,417	0,408	0,96
„ 5	1,286	1,286	29,4	30,7	43,7	43,5	0,361	0,359	0,87
„ 6	1,710	1,703	24,2	26,6	37,4	37,5	0,302	0,308	0,20
„ 7	1,215	1,225	35,0	34,6	49,8	49,0	0,388	0,381	1,67
Perbunan	0,980	—	45 extrapoliert	—	65,0	—	0,55	—	—

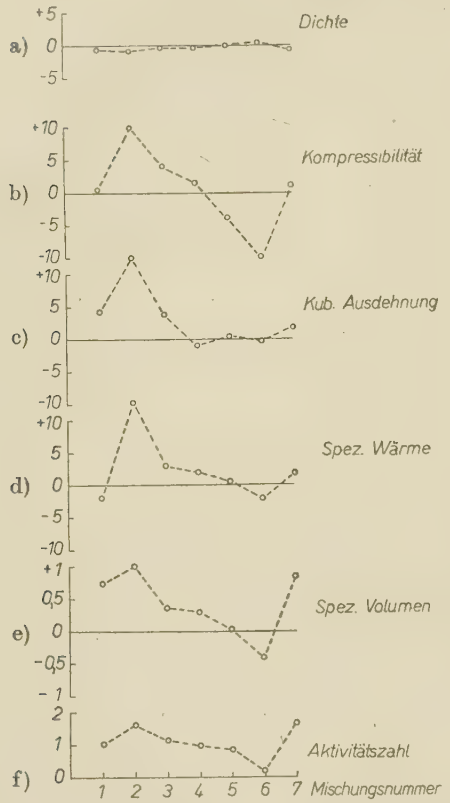

Abb. 2. Relative Abweichung gemessener von berechneten Werten der angegebenen Stoffeigenschaften (%)

Trägt man die Variationen nicht der Dichte, sondern des spez. Volumens in passend verkleinertem Maßstabe auf (Abb. 2e), so erkennt man leicht, daß alle hier untersuchten Eigenschaftsveränderungen ähnliche Verlaufstendenz zeigen und gewissermaßen vergröberte Abbilder der Abweichung im spez. Volumen darstellen.

Von hier aus wird nun sofort deutlich, warum die früher untersuchte elastothermische Konstante sich rein additiv (wenigstens soweit die Meßgenauigkeit diese Aussage zuläßt) verhält. Diese Konstante ist $\sim \frac{\alpha}{\varrho \cdot c_p}$; die Abweichungen treten im Zähler und im Nenner nahezu verhältnisgleich und gleichsinnig auf und kompensieren sich daher gegenseitig.

Versuch einer Deutung

Fassen wir die Abweichungen etwa primär als durch die gefundenen Volumvariationen verursacht auf, so ist zu fragen, ob diese aus der Zusammensetzung gedeutet werden können.

Volumvariationen beiderlei Vorzeichens sind bei realen Mischungen im festen und flüssigen Zustand geläufig. Bei Aggregationsänderungen treten ja im allgemeinen auch Änderungen der van der Waalsschen Bindungskräfte und damit des Binnendruckes auf; daher sind solche Volumvariationen in der Regel mit Wärmetönungen jeweils entgegengesetzten Vorzeichens verbunden.

Desgleichen ist auch die Nichtadditivität spez. Wärmen bekannt. Sie ist anschaulich aus der Änderung der Mannigfaltigkeit von Freiheitsgraden bei jeglicher Veränderung der Aggregation zu verstehen. Z. B. nimmt die partielle spez. Wärme von Nichtelektrolyten beim Lösen in Wasser oder anderen Lösungsmitteln mit ihrer Konzentration zu (2). Ähnliches ist bei der Quellung von Kautschuk mit Wasser beobachtet worden (3).

Wirkt nun ein Stoff aktiv in bezug auf eine partielle Eigenschaft des Mischungsträgers, so läßt sich seine Aktivität in erster Näherung oft darstellen durch

$$\frac{\Delta E}{E_o} = K \cdot c, \qquad [3]$$

wobei $\Delta E/E_o$ die relative Änderung der Eigenschaften des unvermischten Trägers und c die Konzentration des Zusatzes bedeuten. K ist eine theoretisch oder empirisch zu ermittelnde Aktivitätskonstante. Diese zuerst von Einstein für die Zähigkeit von Suspensionen theoretisch entwickelte Gesetzmäßigkeit ist von recht allgemeiner Bedeutung und ist auch in der Wirkung aktiver Zuschläge bei Kautschukmischungen feststellbar.

S. G. Leontein (4) berichtet z. B. über eine quantitative Untersuchung der genannten Gesetzmäßigkeit bei der Wirkung aktiver Ruße auf die Größe des Elastizitätsmoduls. Aber auch schon früher wurde eine mit der Schwefelkonzentration fast proportionale Zunahme des Elastizitätsmoduls festgestellt (5).

Nimmt man als wirksame Zuschläge in unserem Falle im wesentlichen Schwefel, Ruß und aktive Kieselsäure an und bewertet ihre Aktivität nach der Summe ihrer relativen Konzentrationen gegenüber dem zu aktivierenden Stoff, so sollte die der rechten Seite der Gleichung [3] entsprechende Größe

$$a = \frac{k_1 \cdot c_{Schwefel} + k_2 \cdot c_{Ruß} + k_3 \cdot c_{Kieselsre}}{c_{Perbunan}}$$

erwartungsgemäß ein Maß für die gesuchte Änderung der partiellen Eigenschaften des

Trägers sein. Die weitaus überwiegende Wirksamkeit des Schwefels wird versuchsweise dadurch berücksichtigt, daß $k_1 : k_2 : k_3$ wie 100:1:1 gewählt werden. Die c_i sind die Beteiligungsquoten der Stoffe in Volumprozenten.

Trägt man die „Aktivitätszahl" a über den zugehörigen Proben auf (Abb. 2f), so erhält man wiederum den charakteristischen Gang, wodurch bewiesen scheint, daß auch in den hier untersuchten Eigenschaften die realen Mischungen von den ideal gedachten proportional der Konzentration aktiver Zuschläge abweichen.

Die hier gefundene schrittweise Zunahme von Volum, Ausdehnungskoeffizient, spez. Wärme und Kompressibilität mit der Beimischung aktiver Zuschläge besitzt eine bemerkenswerte Parallelität zum Verhalten der gleichen Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten bzw. von Gläsern in ihrem sog. Transformationsintervall (Erweichungsgebiet); dort erfahren diese Eigenschaften gleichsinnige Änderungen mit zunehmender Temperatur (6). Da diese Änderungen Folgen einer zunehmenden Abweichung von der Ordnung im ursprünglichen Netzwerk sind (die bei unterkühlten Flüssigkeiten nicht im Sinne einer kristallinen Ordnung verstanden werden darf), kann man nach unseren Ergebnissen ebenfalls auf eine Zunahme der Unordnung mit wachsender Konzentration aktiver Beimischungen schließen.

Tatsächlich ist ein solcher Schluß durchaus plausibel. Thermoelastischer und röntgenographischer Nachweis akzidenteller Anisotropie gelingen bekanntlich um so schwerer, je höher Füllungs- und Vulkanisationsgrad der Kautschukmischung gewählt werden. Die einfachste Deutung dafür ist, daß der bei Vulkanisationstemperaturen bestehende hohe Grad der Unordnung um so stärker fixiert und auf Normaltemperaturen herunter „konserviert" wird, je stärker die Verknüpfung des Netzes durch aktive Zuschläge gemacht wird.

Die Bedeutung der hier gefundenen unzweifelhaften Gesetzmäßigkeiten liegt u. a. darin, daß sie manche technisch wichtige Eigenschaft, die gewöhnlich nur empirisch beurteilt und gewertet wird, in Zusammenhang mit physikalisch wohl definierten und exakt angebbaren Größen zu bringen vermag.

So wird z. B. in Abb. 3 die nach DVM-Norm gemessene Weichheit W mit der Kompressibilität $\varkappa$ verglichen. Die Daten sind für die sieben Proben als „Funktion" (eines an sich beliebig wählbaren Parameters) des Gesamtgehaltes an organischer Substanz aufgetragen. Wie aus der Bezifferung der Ordinaten sogleich hervorgeht, gilt für die beiden Eigenschaften (Ausnahme: Probe 2): $W = f(\varkappa\text{-const.})$. Dabei ist bemerkenswert, daß der Zusammenhang nur für die berechneten, nicht für die gemessenen Kompressibilitäten gefunden wird. Da die Weichheit neben der Kompressibilität auch vom Elastizitätsmodul E (bzw. von der Poissonschen Zahl μ) abhängt, darf man annehmen, daß die Abweichungen durch aktive Zuschläge sich hier in einem ähnlichen Sinne kompensieren wie die Abweichungen der Größen α und c_p im Beispiel der thermoelastischen Konstanten.

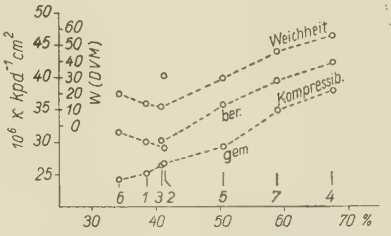

Abb. 3. Weichheit W und Kompressibilität $\varkappa$ einiger Gummimischungen als Funktion des Gesamtgehaltes an organischer Substanz. Die berechneten $\varkappa$ sind zur besseren Übersicht um 5 Einheiten nach oben verschoben

Bestätigt sich dieser vorläufig nur heuristische Zusammenhang an einem größeren als dem hier zur Verfügung stehenden Material, so sind gerade Abweichungen vom Gruppenverhalten wie im Falle der Probe 2 geeignet, die physikalische Wirkung der sog. Weichmacher unterscheidend zu beurteilen. Denn die weichmachende Wirkung kann sowohl über eine Vermehrung der Kompressibilität wie über die Verminderung des Elastizitätsmoduls eintreten.

Der letztere Fall ist dann als eine Begünstigung der Kettengleitung durch Herabsetzung innerer Reibungswiderstände zu verstehen. Daß dieser Fall gerade für die Probe 2 zutrifft, wird durch die oben erwähnten Messungen der inneren Reibung (der sog. Kompressionsviskosität) nahegelegt, welche für diese Probe einen beträchtlich kleineren Wert ergab als für alle anderen Proben.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe durchge-

führt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Chr. Gerthsen, der die Arbeit durch Überlassung von Institutsmitteln ermöglichte und durch sein stetes Interesse förderte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Als ein aufschlußreiches Beispiel nichtidealer Stoffmischungen besitzen technische Gummimischungen Abweichungen von der nach der Mischregel zu erwartenden Additivität thermodynamischer und elastomechanischer Bestimmungsgrößen.

Die Abweichungen besitzen einen inneren Zusammenhang und lassen sich zur Konzentration sog. aktiver Zuschläge in Beziehung setzen.

Literatur:

1) Schreuer, E., Kolloid-Z. **124**, 176 (1951).
2) Bennewitz, K. und L. Kratz, Phys. Z. **37**, 496 (1936).
3) Vieweg, R. und F. Gottwald, Kunststoffe **30**, 138 (1940).
4) Leontein, S. G., Trans. Inst. Rubber Ind. **28**, 27 (1952).
5) Hauck, W. und W. Neumann, Z. Phys. Chem. (A) **182**, 265 (1938).
6) Vergl. die Darstellung bei Eucken, Lb. d. Phys. Chem. II, 2, S. 895f.

From the Laboratories of Meelfabriek „De Korenschoof" NV, Utrecht/Netherlands

Some colloidal aspects of the gluten problem

By H. L. Bungenberg de Jong and W. Iklaar, Utrecht

With 30 figures

(Eingegangen im Juli 1952)

Read at the convention of the A. A. C. C. at Minneapolis, May 1951

Bailey in his text book on the constituents of wheat uses the following words over the work of Wood and Hardy on gluten: „It appears safe to suppose that these studies directly or indirectly stimulated more research on gluten properties in two decades following their publication than any other contribution since the earlier papers of Osborne and coworkers".

In that sentence Bailey has honoured in a few words a number of scientists to whom flour chemistry is very much indebted, Osborne for his fundamental work on the composition of the wheat proteins, Wood and Hardy for their appliance of colloid chemical methods to the investigation of gluten problems.

It will be clear to you all, that with the progress of time methods have changed; so has our conception of a number of facts, moreover our knowledge has increased. That is the inevitable fate of every science, but the fact remains that these men started something new and instigated other people to work in these fields. It was Osborne who claimed that the bulk of the gluten mass was composed of two different proteins, gliadin and glutenin. Wood and Hardy drew the attention to all kinds of effects lying in the domain of colloidchemistry, but that was only the startingpoint. We all wished to know more and indeed there is some gradual development.

It is no wonder that given the large variety on physical properties of gluten of different origin this was thought to be caused by differences in ratio of the gliadin and glutenin fraction. This comes specially to the fore given the widely different properties of gliadin and glutenin groups of proteins. It was specially Fleurent who advocated this theory. Later investigations by Sharp and Gortner, Bailey, using other methods to determine gliadin and glutenin, demonstrated that the change in ratio of these two components was not sufficiently evident to explain the large differences in gluten properties. The modern conception that gliadin and glutenin are not entities in the organic chemical sense but are mixtures of closely resembling fractions with slightly differing physical properties, brings us directly to the centre of colloid chemistry. So long as organic chemistry is not able to differentiate exactly the various chemical entities of a proteinfraction — and a study of these entities is impossible — we are forced to study the physical behaviour of a whole group of proteins. The most simple method to do this is to use the methods of colloid chemistry.

Some eighteen years ago there came to the front in colloid chemistry and old idea in new form that plays an increasingly important part in the study of different systems occurring in nature. This is the complex formation or coacervation. Extensive studies of all kinds of systems belonging to this part of colloid chemistry have been made at Leiden University (Holland).

What is coacervation?

Coacervation in the most simple form in a binary protein system is the effect that two different proteins, with different isoelectric points, will flocculate each other in a definite p_H-range. The p_H-area in which the mutual flocculation occurs is restricted — at least, if the electrolyte concentration is very small — to the p_H-area between the two isoelectric points of the different proteins. Within that p_H-area in the same solution particles with a different sign of charge will be present, the one component being positively charged, the other one

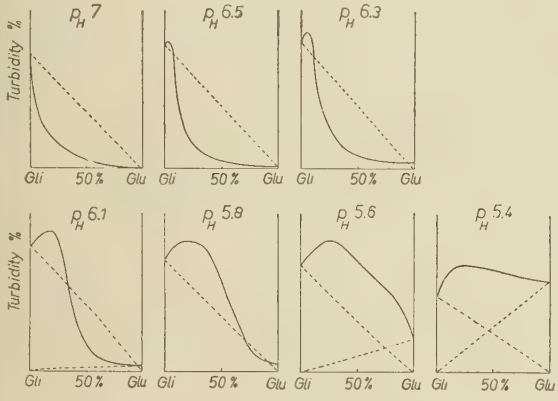

Fig. 1. ——— Turbidities of varying ratios gliadin-glutenin at different p_H's. - - - - - - Turbidities of the pure components

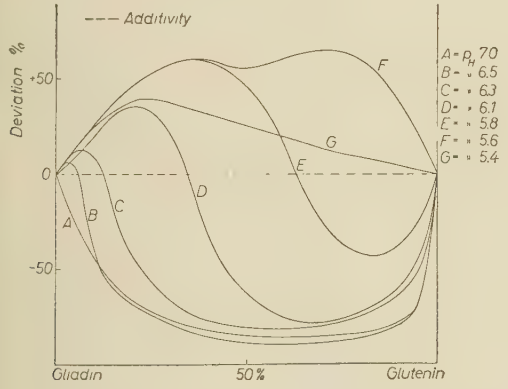

Fig. 2. Deviation from the law of additivity for different ratios gliadin-glutenin with varying p_H's

negatively. Between these differently charged particles an attraction exists. The result of that charge interaction will be that the solvation of the complex system will differ from that of the two components, if they were present at the same p_H separately. In other words such an area of complex formation will demonstrate itself by a deviation from the rule of additive properties.

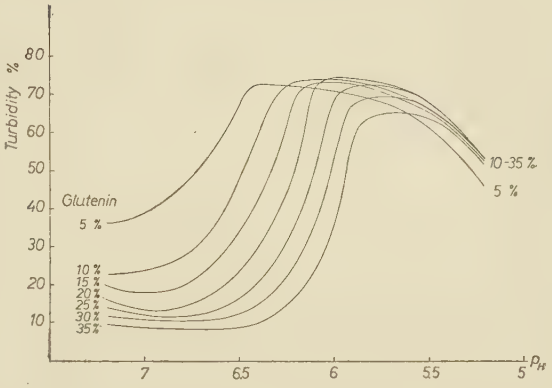

Fig. 3. Shifting of the p_H of maximum interaction of gliadin and glutenin with varying percentage of glutenin in the mixture

Additive properties always indicate that we are dealing with a system, in which the components do not influence each other. So in a physical mixture a deviation from that law points to an interaction of the components.

By studying the system gliadin-glutenin at different p_H's, and in different ratios a pronounced deviation of the law of additive properties was observed within a definite p_H region. Outside this area the law of additive properties holds good. Fig. 1 and 2 give you an insight into the deviation from the law of additivity for different ratios gliadin to glutenin at different p_H's inside the complex area. In other words inside this complex area each of the components has lost its individuality and a new system is formed with properties diverging greatly from those of the separate components. In other words: in that p_H-area the system gliadin-glutenin is not a physical mixture.

It would take too much of our time to sketch for you in detail the full consequences of this interaction, to explain to you why a shifting of the point of maximum interaction will occur depending on the ratio gliadin to glutenin as demonstrated in fig. 3, why the composition of the complex has to shift with the p_H and so on.

Let it suffice to say that in my opinion all experiments and analytical methods based on the assumption that gliadin and glutenin form a physical mixture inside this p_H-area are doomed to fail. So far only the properties of a synthetical mixture of gliadin and glutenin — a kind of model system — were discussed. But the fundamental question is this: Are we allowed to transfer the phenomena we found in that

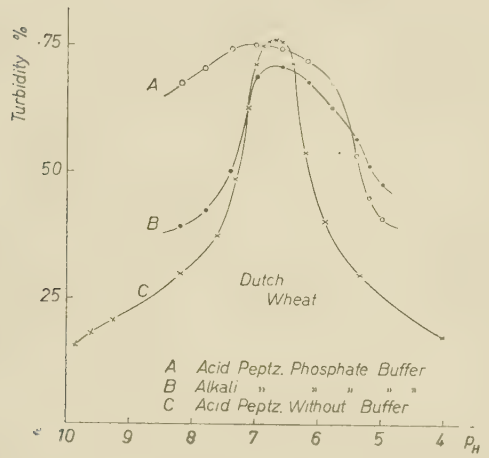

Fig. 4. Influence of peptization method and of phosphate on the turbidity-p_H curves of a gluten sol

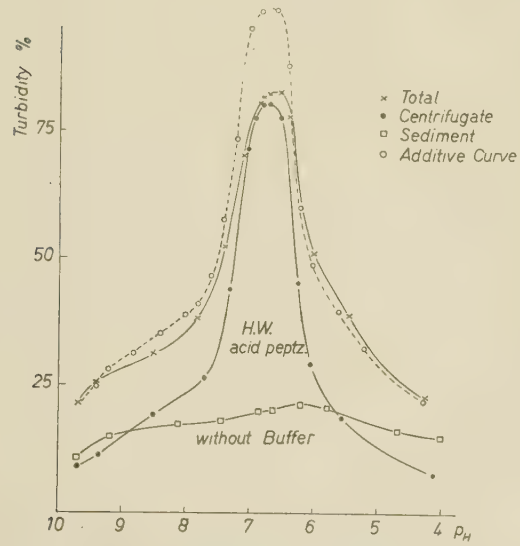

Fig. 5. Deviation from the additive law for centrifugate and sediment of a gluten sol

model system to the gluten system as it occurs in nature.

There is always a danger in taking such a step. Do not forget that our protein fractions were chosen quite arbitrarily, that alkali was used for the purification of the glutenin fraction — a method Blish has rightly warned against — and so a thousand more objections can be made.

But the fact remains that I am convinced that the bulk of the gluten mass is formed along the same lines as sketched for our model system. But before giving you some proofs of that statement a few words have to be said about the shape of the turbidity-p_H-curve. The fact is, this shape is to a large extent dependent on the method of preparing the gluten solutions as well as on the presence of electrolytes. Graph 4 demonstrates these differences. On this graph are represented turbidity curves of gluten sols prepared by acid (A) as well as by alkali (B) peptization brought within the area of complex formation by means of phosphate buffers. The third curve C is obtained by acid peptization but without phosphate buffer i. e. only small amounts of alkali were used to bring the solutions on the final p_H's within the area of complex formation. You see that the shape of the curves is strongly dependent on the method of peptization. Later on we will show that in this way we can get an insight into some fundamental problems of the glutenine fraction.

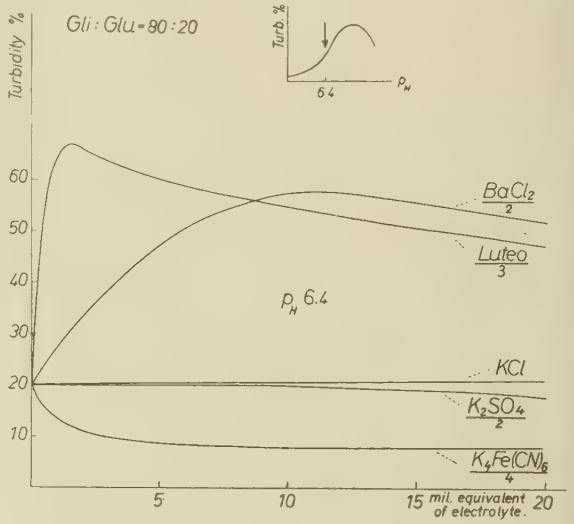

Fig. 6

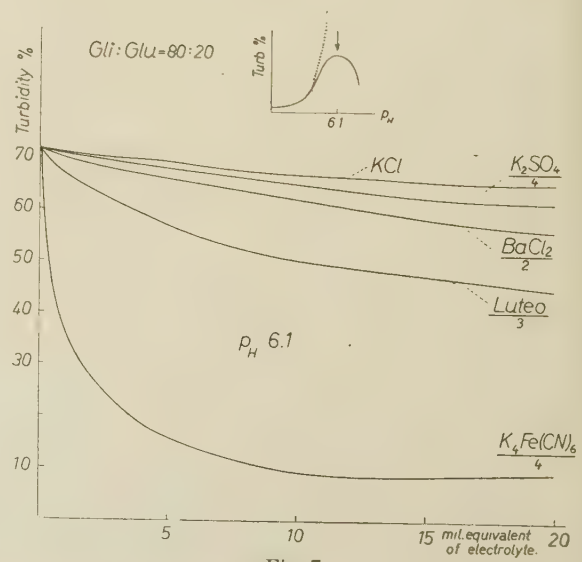

Fig. 7

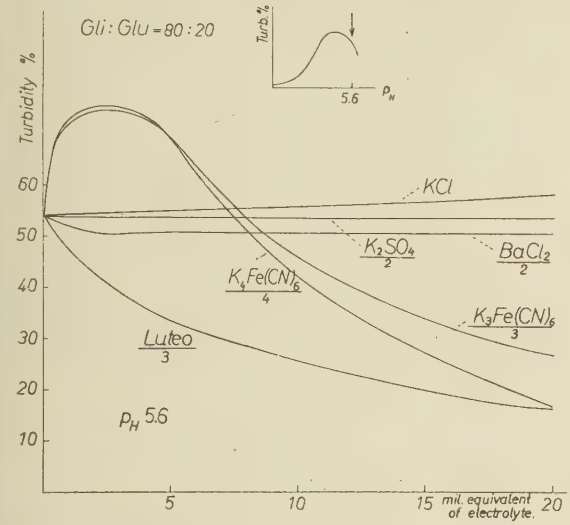

Fig. 6, 7 and 8 Influence of electrolytes on the turbidity of a gliadin-glutenin sol at a p_H above the maximum (a), on the maximum (b) and below the maximum (c)

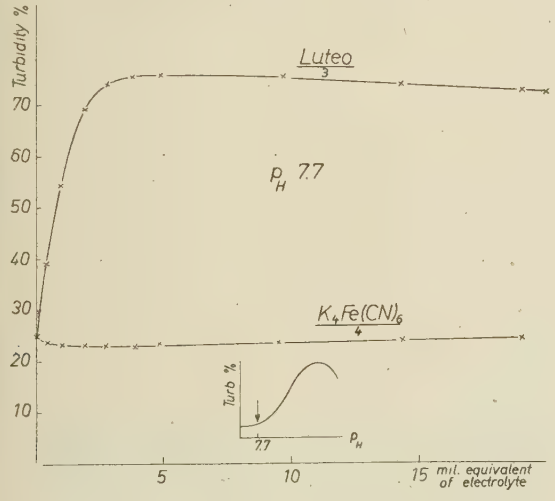

Fig. 9

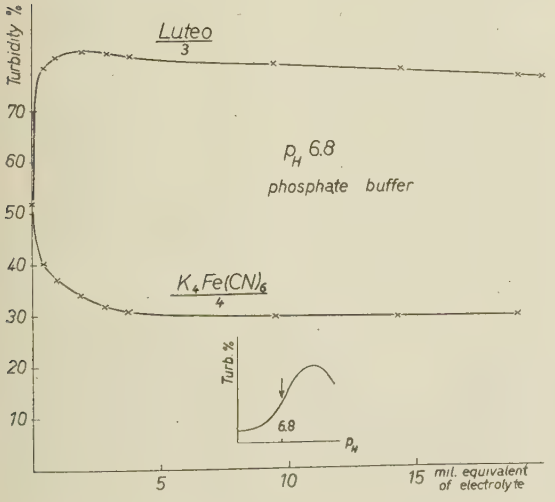

Fig. 10

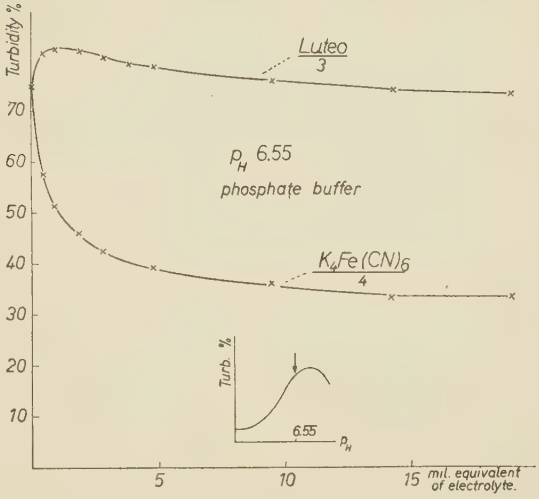

Fig. 11

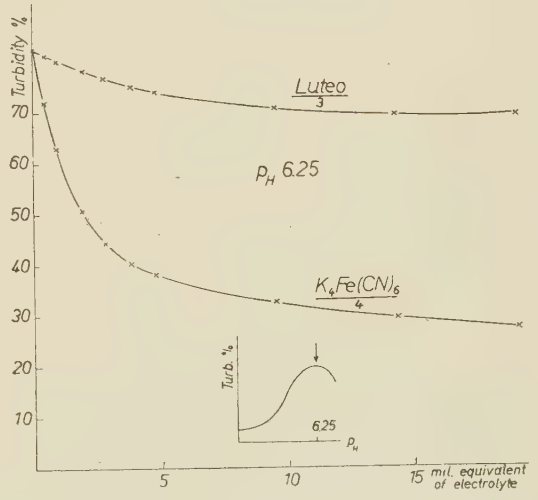

Fig. 12

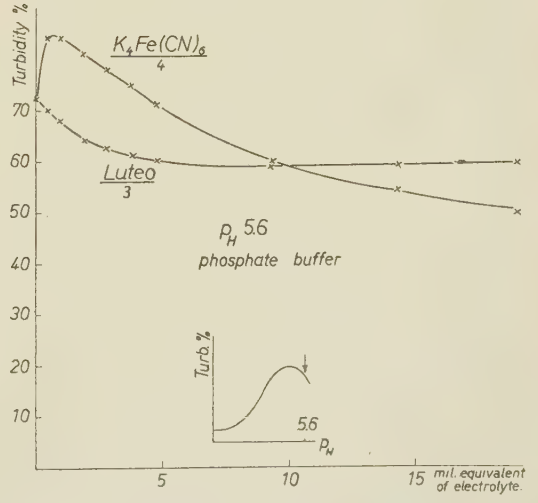

Fig. 9—13 Influence of electrolytes of high valency on the turbidity of a gluten sol at different p_H's

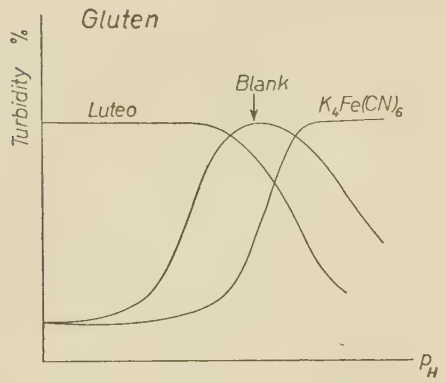

Fig. 14. Influence of polyvalent positive and negative ions on the shifting of the complex area of a gluten sol

If the natural gluten is a complex, two conditions must be fulfilled: first there has to be a deviation from the additive law inside the complex area, secondly within the complex area the two components must have an opposite charge. Graph 5 gives an insight into the deviation of the additive law within a definite p_H range. It is namely possible to precipitate in an acid gluten solution part of the proteins by protracted centrifuging. The sum of the turbidity curves of the centrifugate and of the sediment — represented by a dotted curve — strongly deviates from that of the original total protein solution within that range.

An other indication of the complex nature of the glutensystem is the effect obtained by the action of the polyvalent negative and positive ions at different p_H's within the complex area. In a paper in the Transaction of the Faraday Society we demonstrated by means of the different actions of electrolytes, that in the artificial system gliadin-glutenin the charge effects were the driving force of the complex relation. Fig. 6, 7 and 8 gives the results of these determinations. At p_H's higher than the maximum — for instance p_H 6,4 — the negative charge of the total system predominates; accordingly the positive trivalent luteo ion has a pronounced discharging effect on the system and an increase in the turbidity is found, while the negative ferrocyanide ion decreases the turbidity by discharging the positive gliadin component in the complex. The reverse effect is found at the other side of the maximum, p_H 5,6, while at the top of the turbidity curve p_H 6,2 both ions will decrease the turbidity. A full explanation of these facts will be found in the paper mentioned before.

The next graphs, No. 9—13, gives the effects of the luteo- and ferrocyanid ions on the turbidity of a fat-free gluten solution. As you can see the effects found are absolutely similar to those of the artificial gliadin-glutenin system. Both previously mentioned effects — deviation of the law of additivity as well as the effects of the electrolytes — demonstrate that the protein part of the gluten is a complex just as our model system was. In other words within a limited p_H area an interaction between the protein components is essential for gluten formation.

Fig. 14 demonstrates the shifting of the complex area in the presence of electrolytes. The positive polyvalent ion — luteocobaltchloride — shifts this area to higher p_H's, whereas the reverse is observed for the negative ferrocyanide ion. At every p_H the quantity of electrolyte added was chosen in such a way that either maximum or minimum turbidity of the sol was reached. In other words the quantity of electrolyte over the total curve is varying from p_H to p_H. These curves explain too why at the p_H of maximum turbidity of the blank sol addition of electrolytes, both positive and negative ions, gives a decrease in turbidity.

The p_H-range, in which complex relations in the natural gluten system are still present, is wider for the natural system than for our model system. This is not only due to the fact that the glutenin and gliadin

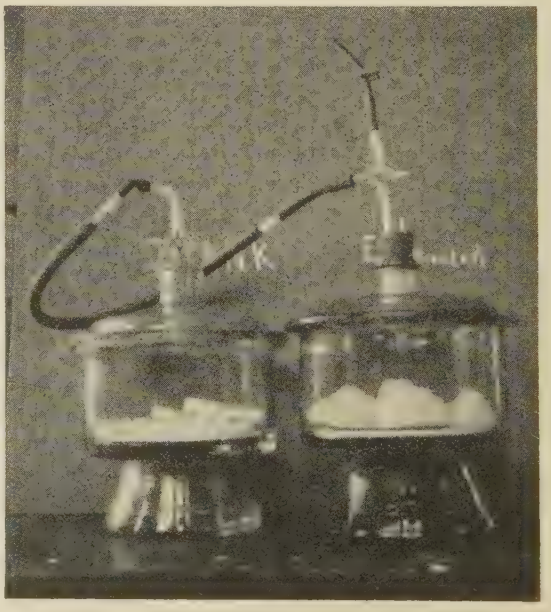

Fig. 15

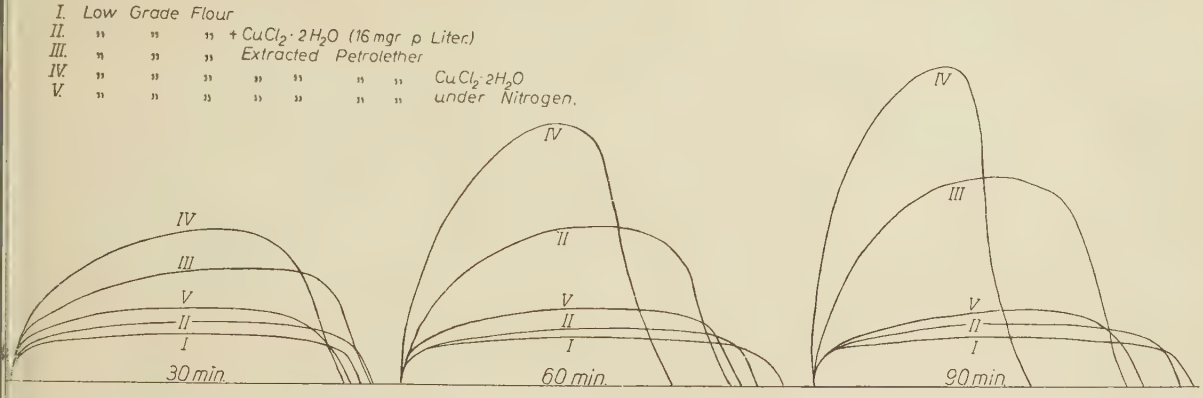
I. Low Grade Flour
II. " " " + $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (16 mgr p Liter)
III. " " " Extracted Petrolether
IV. " " " " " " " $CuCl_2 \cdot 2H_2O$
V. " " " " " " " under Nitrogen.
30 min.
60 min.
90 min.

Fig. 16 a. Influence of fat extraction on the surface tension of a gluten on drying

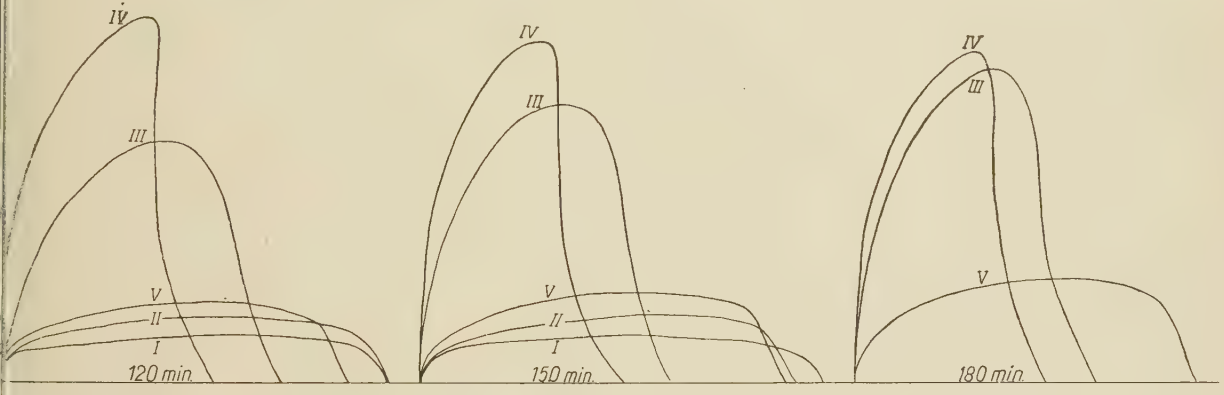

Fig. 16 b. Influence of fat extraction on the oxydation of a low grade flour

fractions in the gluten are each mixtures of different protein fractions, which closely resemble each other, but also to the fact, other substances and specially the fatty ones play a part in the complex formation.

It is a well known fact that by washing out gluten a large part of the fat, present in the flour, remains in the gluten. Before proceeding to a discussion of the complex relations of the fatty substances with the protein fraction, a few words in general about the importance of the fat fraction for the gluten problem:

A fat extraction has a pronounced influence on the surface tension of the gluten complex finally resulting in changes in the plastic and elastic properties. Figure 16a shows the influence, fat extraction of flour exercises on the gluten properties. But not only are the changes restricted to the physical properties, but biologically important changes are also observed, as for instance a markedly increased sensitivity of the gluten to oxydation phenomena. This can be seen in the extensogram of a low grade flour, Fig. 16 b, normal (curve I) and fat extracted (curve III). This difference ist not due to a mere lubrication effect, for in that case the extracted flour under nitrogen (curve V) ought to have the same height as under air (curve III), whereas in reality it is much lower and only slightly higher than the normal flour (curve I). All these facts are beyond the scope of this paper, but are of sufficient importance to be briefly mentioned here. The acceleration of oxygen uptake of flour or dough by the presence of traces of metal salts, demonstrated by curves II and IV, were partly published in the Mühlenlaboratorium. One more fact I must point out to you.

Even with the most exhaustive fat extraction with petrol ether there always remains a small amount of fatty substances bound to the protein surface of the gluten. A removal of this last phosphor containing layer exercises a marked influence on the gluten properties. The gluten loses its property to stick together.

At first sight it looks remarkable that large amounts of fats are bound to a system as hydrophilic as the protein com-

plex of the gluten is. The more so, as these fats are substances with practically no affinity to the waterphase. Generally speaking in every instance, where in nature both fat and protein are necessary to build up a system with definite biological functions, the presence of a phosphatide can be demonstrated. This is the case with the gluten as well. Always a rather large amount of phosphatide and lecithinic acid is found present in the fat-fraction. These substances serve as intermediates for binding lyophilic substances to hydrophilic ones. The one side of the lecithin molecule has strongly hydrophilic tendencies owing to the presence of the positive choline and the negative phosphoric acid function (in phosphatitic acid the choline function has been split off), the other side of the molecule, demonstrates distinct lyophilic tendencies, caused by the presence of fatty acids bound to glycerol. The special structure of this class of substances causes the one side of the molecule to orientate to the waterphase, the other side of the molecule orientating to the fat phase. All kinds of different coacervation types of these substances by themselves or in combination with other colloids are known, all playing an important part in nature.

A systematic study and description of many of these systems has been published by the Medical and Physiological Department of Leiden University. In how far does lecithin play a part in the gluten problem? Can we prove the existence of an interaction between the gluten proteins and lecithin and other fatty substances? Once again we can only deal here very superficially with this side of the gluten problem, but this much is certain, that the interactions mentioned before are of importance in gluten formation.

A few examples of this kind of interactions will be given here.

While lecithin in aequous solution acts as a protective colloid for oleic acid and thus decreases the turbidity of an oleic-acid-water suspension, this is not the case, if small amounts of bivalent positive ions are present. Instead of a decrease a pronounced increase in the turbidity can be observed. On fig. 17 is represented the turbidity of different oleic acid and lecithin concentrations in the presence of varying amounts of calcium ions, while on graph 18 is plotted down the turbidity of solutions containing varying ratios of lecithin to oleic acid once again in the presence of different Ca ion concentrations. In this tricomponent system, specially in the mixtures containing a high ratio of lecithin/oleic acid a distinct desolvatation can be observed. Fig. 19. This effect — coupled with oxydation phenomena of the unsaturated fatty acids as described by Sullivan — may play an important part in the ageing of flour and change to a marked extent the physical properties of the protein system.

That lecithin casu quo lecithinic acid can be bound to the protein surface, you will find demonstrated in the next graph. In fig. 20 the action of lecithin on the turbidity of a gliadin sol is plotted down. While lecithin itself did not show any

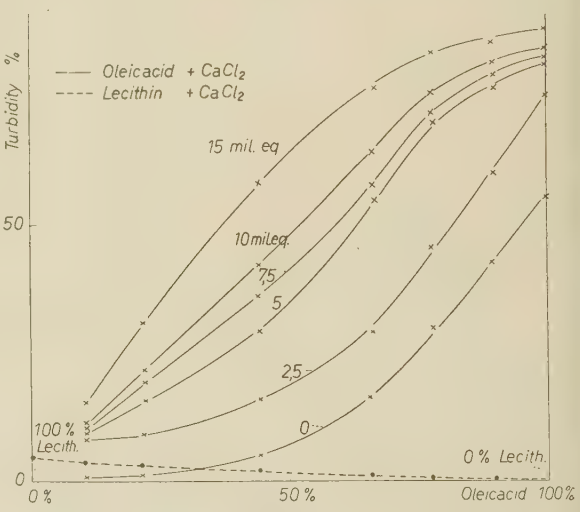

Fig. 17

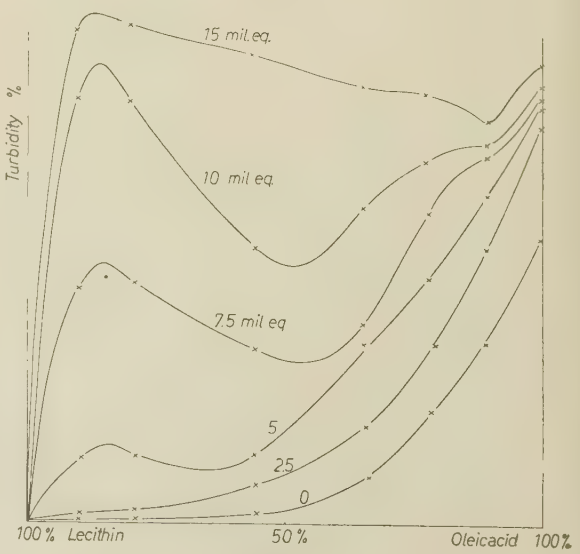

Fig. 18

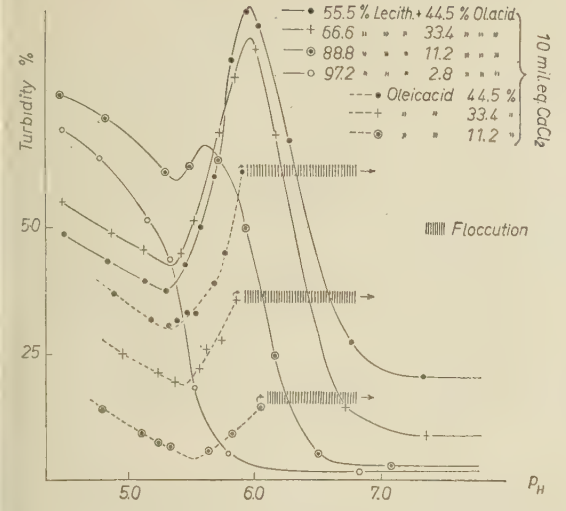

Fig. 17—19. Turbidity of oleic acid and lecithin sols with varying $CaCl_2$ concentrations
Influence of p_H on the turbidity of lecithin-oleic acid-$CaCl_2$ Systems

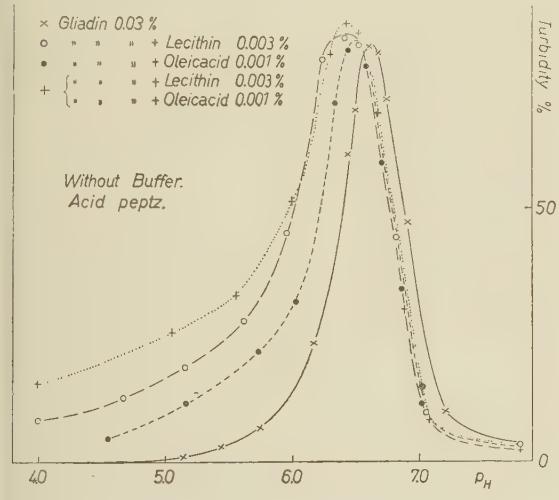

Fig. 20. Influence of oleic acid and lecithin on the turbidity of a gliadin sol at different p_H's

turbidity in this p_H range, in the presence of gliadin a distinct action on the turbidity of the gliadin sol can be observed.

Not only a shifting of the maximum to lower p_H's can be observed, but specially in the positive area of gliadin a marked desolvatation can be observed. An analogous effect can be observed in the presence of oleic acid which functions here as a negative ion. In other words this kind of substances can markedly change the physical properties of the original protein system.

Therefore it is not surprising that the forementioned effects can be found back in the natural gluten system. So for instance an extraction with petrol ether, followed by an alcohol treatment changes to a marked extent the shape of the p_H-turbidity-curve of such a gluten. By this treatment not only the normal fat fraction disappears — principally composed of fat, fatty acids, sterols and lecithin — but also at least part of the last protecting layer of the protein surface containing in all probability lecithinic acid. This removal of negative complex components will result among other things in a shifting of the turbidity maximum to higher p_H's. The reverse is the case, if to such an extracted gluten lecithin is added. In that case the maximum has to shift to lower p_H's values. Fig. 21, 22, 23 represent both these effects, the extraction resulting in a higher maximum p_H value, the addition in a lower one. But not only is the effect of lecithin restricted to this shifting of the maxima, but all kinds of changes in the hydration of the system take place as well.

With the forementioned experiments in mind and with the knowledge of the distinct influence fat extraction and alcohol, treatment exercise on the physical properties of the gluten system, an extensive research in that part of protein chemistry is wanted. The more so if the important fact is taken into consideration that most of these substances undergo distinct changes during storing and are very sensitive to oxydation, as Sullivan has already pointed out.

In the foregoing I have tried to sketch for you different kinds of complex relations that play a part in the gluten formation. The driving force seems to be a charge antagonism between the different components. But how interesting from a purely scientific point of view all these relations may be, up to now they have not given us a direct answer to the practical question: How to explain the distinct differences in quality between glutens of different origin. This is a painful statement but it is the truth. It is true that by using turbidity measurements with acid peptization differences are found between different glutens, but these are relatively too small to explain the pronounced differences in physical properties between for instance a Manitoba and a Dutch gluten. By using alkali instead of acid as peptizing medium even these small differences disappear completely.

What can be the reason of that contradiction between the results of the turbidity

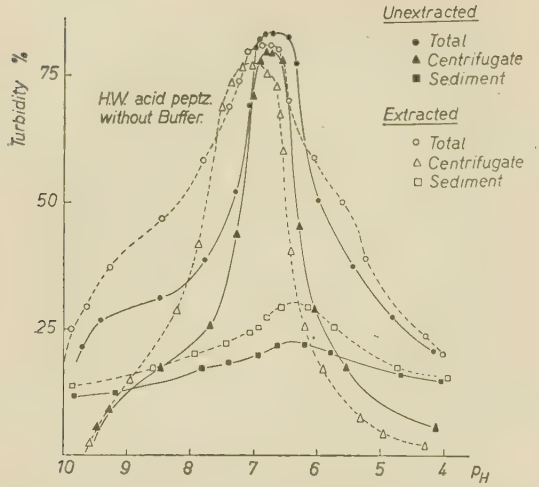

Fig. 21. Influence of fat and lecithin extraction on the p_H of maximum turbidity of a gluten solution

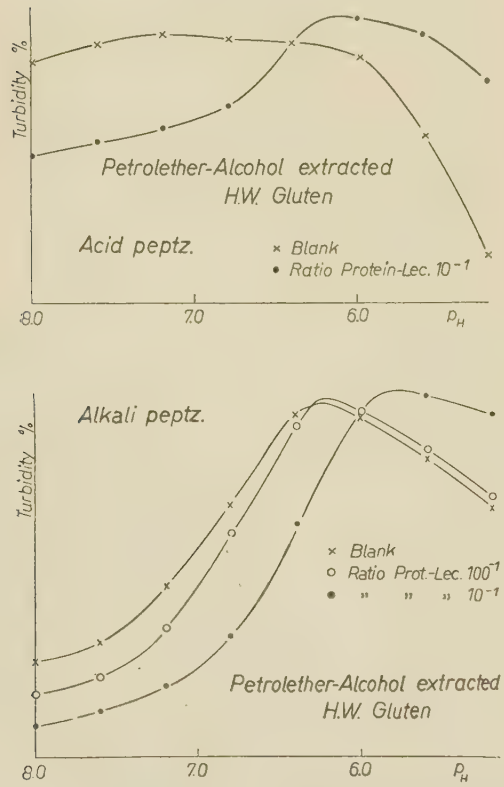

Fig. 22, 23. Influence of addition of lecithin on the turbidity of an extracted gluten sol

measurements and other methods that point to pronounced physical differences between glutens? There is only one obvious explanation: during the peptization process necessary for the turbidity measurements the differences between glutens are lost for the greater part. In other words by the peptization the fundamental structure responsible for the different gluten properties has been broken down.

In this connection it is desirable to discuss briefly the Berliner swelling test of gluten. This method enables us to differentiate between weak and strong gluten by means of swelling differences of these glutens in dilute lactic acid. In using the Berliner test a strong gluten still gives, after having been left to itself for several hours, an adhering highly swollen protein mass, whereas a weak gluten gives in the same time a swollen powder with practically no coherence. By vigorously shaking a breakdown of the remaining swollen gel structure of the strong gluten can be obtained and a relatively coarse suspension remains that when settling out is more or less identical with the remaining rest of a weak gluten after quietly swelling. As with a number of our experiments for peptization purpose dilute hydrochloric acid was used under vigorous shaking and the peptizing action of hydrochloric acid is much stronger than that of lactic acid, rather stable gluten suspensions could be obtained.

Although this method has the advantage of giving rather good reproducible results with the turbidity measurements, a great drawback of this method is that the original gel-structure has been broken down, thus equalizing for the greater part the differences originally existing between glutens.

We may safely assume that at least a large part of the pronounced differences existing between gluten is due to that part of the gluten that is most difficult to peptize. That part of the protein mass is usually called the glutenine fraction. As this has more or less the properties of a gel, the gluten strength problem can be mainly brought back to a problem of gel structure.

It may be that the gel strength problem lies purely in the field of organic chemistry and is dependent on the structure of the protein. On the other hand we know that small traces of surface active material can markedly change the properties of the colloid surface and that the praehistory of a colloid — for instance the method of drying — plays a part in the final physical properties of the product.

Let us now look at that gel problem from a colloidal point of view. If on a definite surface area of a colloid the actual number of active centres of charge increases, the peptization of the substance will in-

crease accordingly as the result of an increased hydration.

If we apply this rule to the gel problem under discussion we are inclined to see the gel structure of a weak gluten as a structure with a large number of hydration centres per unit surface, while a strong gel structure has only a limited number of active centres of hydration per unit surface, not enough to really break down the gel mass on peptization. This does not mean that the total number of potential charge centres is less for a strong flour than for a weak one expressed per gram unit. It may be possible that part of the centres of charge is masked and not available for direct action.

This idea of masked centres of charge is in reality nothing new in flour chemistry. Look therefore to the sulfhydril functions of the proteins. These too are masked for a large part. All oxydation-reduction experiments point to the presence of these functions but direct reactions fail as long as the protein chains are still uncoiled. With these masked centres of charge under discussion the case is the same. Indirect effects point to their existence but any attempt to prove their presence meets with all kinds of difficulties. But let me try to sketch for you in a few words some experiments that in our opinion point to the presence of masked groups in the glutenin fraction.

It will be clear to you, that these masked groups will only demonstrate their presence, if the colloid passes from a lower state of dispersion to a higher one. Such a condition is easily created by bringing an acid gluten sol, with a rather low grade of dispersion, in alkaline medium. You all know that the dispersing action of alkali for proteins is decidedly higher than that of acid. When taking into consideration the time of standing in alkaline medium and measuring the turbidity at p_H's lying inside the complex area at different times, an insight into the influence, the rate of dispersion exercises on the turbidity, can be obtained.

Fig. 24—26 demonstrate what can be observed by applying this method to two different glutens, one a Manitoba gluten the other a rather weak Roumanian one. Different phenomena can be observed but only the shifting of the maxima of turbidity to lower p_H's with the time of standing in contact with 0,005normal NaOH is of importance for the subject under discussion.

The following facts can be observed:

a. Increasing time of contact with alkali gives a shifting of the p_H of maximum turbidity to lower values.

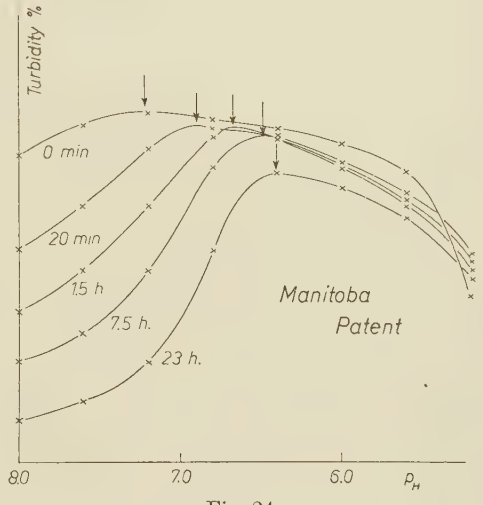

Fig. 24

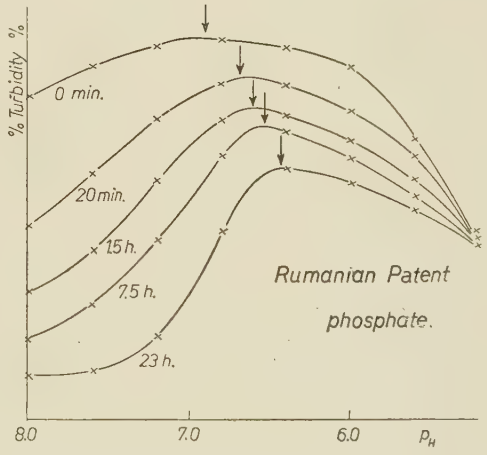

Fig. 24—25. Influence of time of contact with alcali 0,005 N on the turbidity of a Manitoba and a Roumanian gluten sol

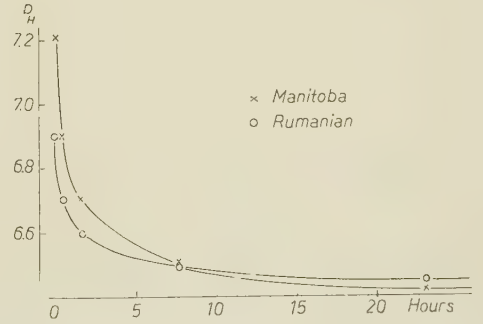

Fig. 26. Influence of time of contact with NaOH 0,005 N on the p_H of maximum turbidity of a Roumanian and a Manitoba gluten sol

b. This shifting of the point of maximum turbidity along the p_H axis seems to be dependent on the kind of gluten used. For a strong Manitoba gluten the shifting is more pronounced than for a rather weak Roumanian one.
c. By plotting down this p_H shifting against the time of contact with sodiumhydroxyde 0,005 N a sharp drop in the p_H can be observed in the first few moments. With longer contact the curve tends to run parallel with the time axis.
d. For both glutens practically the same final p_H will be reached.

How to explain these effects. Let us look to our artificial system gliadin-glutenin for this purpose. If the amount of glutenin was increased in the mixture of gliadin and glutenin a shifting of the point of maximum turbidity to lower p_H values was observed. Fig. 3 gives the results of these measurements. As glutenin represents the negative complex component in these systems, this shifting of the maximum to lower p_H's with an increased percentage of glutenin in the mixture indicates, that the total charge of the negative component has increased, so that a higher charge of the gliadin in the mixture will be necessary for complete compensation. A higher charge of the positive component can only be attained by changing the p_H of the medium to a lower value.

If it is allowed to transfer these conclusions from a system with varying ratio of gliadin to glutenin to a system with a constant ratio gliadin to glutenin — as a gluten represents — the shifting of the maximum turbidity to lower p_H's with increasing time of contact from the sol with alkali indicates that the charge of the negative complex component increases with time, reaching finally an end-value at the asymptotic part of the p_H time curve. In other words: by the strongly peptizing action of sodiumhydroxyde the masked centres of charge of the glutenin-fraction — the negative complex component — come to the front. Consequently the larger the shifting of the p_H of maximum turbidity with time, the more masked centres of charge of the glutenin fraction are set free. We observe that for a strong Manitoba gluten the shifting of the p_H is larger than for a weak one, so we are inclined to see the charge density per unit surface to be smaller for a strong gluten than for a weak one, while the total number of charge centres present per gram unit is of the same order of magnitude.

We know, that in the foregoing reasoning a number of suppositions are used that ought to be tested further, but we still believe, that this reasoning is fundamentally correct. Investigations of the last few months to get a further insight into the problem of charge density of the glutenin fraction support the foregoing conception of the reaction mechanism.

For that purpose a glutenin fraction was isolated by means of acid purification. This was peptized in dilute acid and in this way a rather coarse suspension of swollen glutenin particles was obtained. This suspension was brought in contact with dilute alkali, and at fixed times the turbidity p_H curve near the isoelectric point was determined. Graph 27 represents these effects. Even visually a pronounced change could be observed with time of contact with alkali. The gelfragments disappear and in the course of time a clear highly dispersed alkaline glutenin sol was obtained. Just as in the case of the gluten sol with time a shifting of the maximum to lower p_H's can be observed. This shifting of the maximum would be an indication, that the negative charge of the colloid increases.

The next experiments prove, that this assumption is the right one. For this purpose at a constant p_H and at different times the change in turbidity of the original sol as well as the influence of positive and negative polyvalent ions was determined. Graph 28, 29 gives the results. With the decrease in turbidity of the initial sol

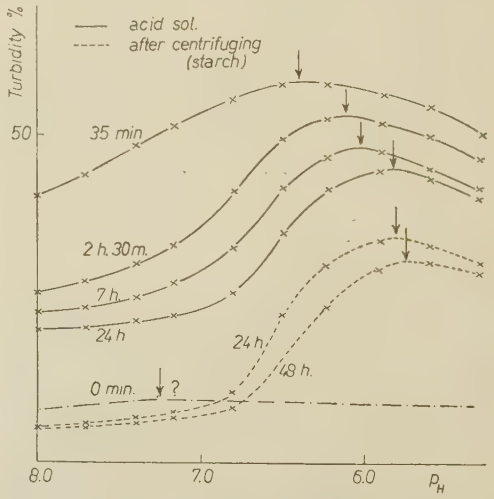

Fig. 27. Influence of time of contact with NaOH on the turbidity of a glutenin sol

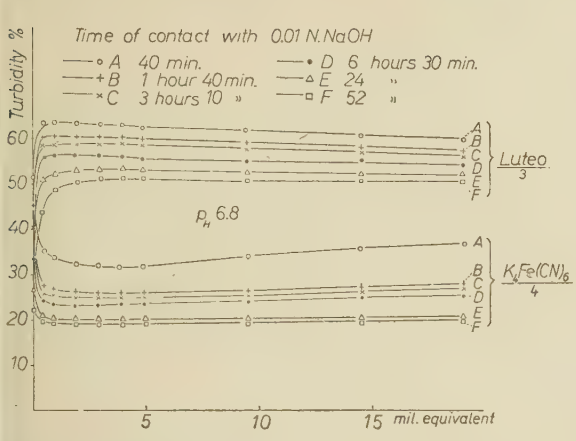

Fig. 28. Influence of time of contact with NaOH on the turbidity of a glutenin sol with varying quantities of Luteo cobaltchloride and Kalium ferrocyanide

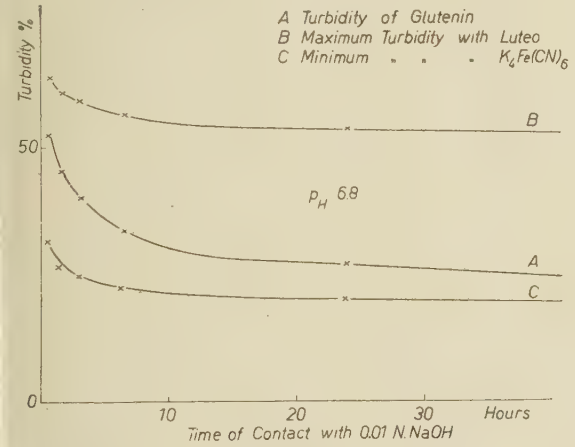

Fig. 29. Influence of time of contact with NaOH on the maximum and minimum turbidity of a glutenin sol with Luteo cobaltchloride and Kalium ferrocyanide

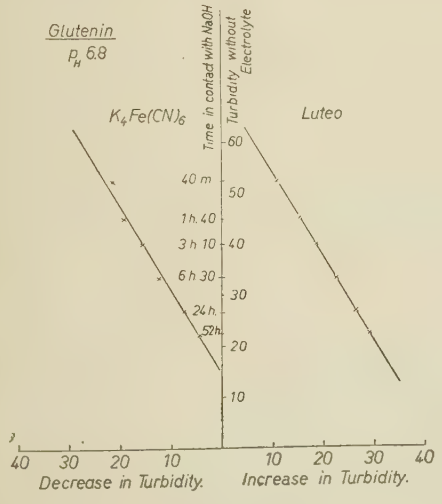

Fig. 30. Correlation between time of contact with dilute NaOH and the increase of negative charge and decrease of positive charge of a glutenin sol

an increasing effect of the luteo ion can be observed, while the ferrocyanide effect decreases. As the luteo ion is a strongly positive ion this is an indication that the negative charge of the glutenin sol increases with time, whereas the positive charge decreases. By plotting down the maximum increases in turbidity by luteo and the maximum decreases by ferrocyanide against the turbidity of the sol at different times straight lines are obtained running practically parallel (Fig. 30). This indicates that with time the increase of the negative centres of charge of the sol is coupled with a proportional decrease of the positive centres. This effect runs parallel with the breakdown of the gelfragments and with the increasing dispersion of the glutenin.

Summarizing we can say: The foregoing experiments have clearly demonstrated that in artificial systems — within a rather restricted p_H range — all kinds of interactions occur between the protein fractions themselves and in combination with surface active material. These interactions change to a marked extent the solvation of the separate components. Moreover the natural system, the gluten sol, very plainly showed analogies with the artificially built up systems. This practically complete analogy forces us to see the complex relation as one of the factors of the utmost importance in gluten formation.

There are indications that part of the differences between a weak and a strong gluten can be brought back to a difference in charge density per unit surface of the glutenin fraction.

By closer examination of the results of these experiments the objection may be made that all the experiments were done in very dilute solutions and that the same surface conditions do not prevail in the gluten. By the peptizing action used in our experiments, systems with artificially very enlarged surfaces were obtained, so that more or less ideal conditions were created for interaction between the different components. Apparantly these conditions are not present in the gluten. But I am doubtful, if this is the right conception.

Let us therefore look at what happens during the ripening of the kernel. In the milky stage of ripening — according to literature — practically aminoacids only are present in colloidal solution. During the ripening period these are gradually changed into proteins by the drying process as well

as by other processes simultaneously running. During that process of transformation and deposition — at least in my opinion — ideal conditions are present for interaction. The system passes from the liquid or semiliquid state into that of a dried-in gluten gel.

Generally speaking the phenomena during this drying-in process are more or less the reverse of our experiments on the influence of peptization. There we pass by adding alkali from an acid sol still containing gel fragments to a highly dispersed gluten sol by breaking down the gel particles. On the other hand it is possible to precipitate a highly dispersed gluten sol and to obtain once more — after drying in the precipitate — a substance with more or less gluten properties.

So we are convinced that, if we could test gluten in the natural state, we would find the same phenomena of interaction as we demonstrated in dilute solutions. Some preliminary investigations on that part of the gluten problem have already been made.

Let me finish by saying this:

The investigations are far from complete and decisive. You must therefore consider them only as an attempt to explain the intricate gluten system. After thirty years of investigations there is some progress in our knowledge, but to use more as the word „some" should be an exaggeration. We are in the childhood of protein chemistry and are carefully fumbling for a way to further progress.

Summary

The physical properties of mixtures of gliadin and glutenin in varying ratios are described.

From these as well from the influence of electrolytes on such mixtures it is evident that these properties are not additive between the iso-electric points, which means that there must be some complex relation. The same phenomena were found with gluten which means that we can transfer the complex relation from the artificial to the natural system.

The influence of lipoids on the gluten-properties was studied by means of extensograms of extracted flour. This demonstrates the importance of the fat-fraction, especially in low grade flour.

The part of lecithin as binding-principle in fatty acid-protein systems is described and the influence of this on the ageing of flour.

However the previously mentioned factors do not explain sufficiently the difference between weak and strong gluten.

Another factor, the gel-structure of the so called glutenin-fraction is of marked importance in the strength problem of gluten.

There are many indications that the structural difference between a weak and a strong gluten is dependent on the number of active centres of charge on the surface.

The more free centres present, the less the strength of the gel. This does not mean, that the total numbers of charges centres per gr. unit has to be different.

In a strong gluten part of the centres can be masked in the same way as the SH function in coiled protein chains.

A number of experiments with gliadin and glutenin as well as with gluten itself support the supposition mentioned before.

Zusammenfassung

Es werden die physikalischen Eigenschaften von Mischungen von Gliadin und Glutenin von wechselnden Mischungsverhältnissen beschrieben.

Hieraus und aus der Wirkung von Elektrolyten auf diese Mischungen wird ersichtlich, daß diese Eigenschaften zwischen den iso-elektrischen Punkten sich nicht additiv verhalten, d. h., daß es eine Art Komplexverbindung gibt. Die gleichen Erscheinungen wurden an Kleber beobachtet; also kann man die Komplexwirkung von dem künstlichen auf das natürliche System übertragen.

Der Einfluß von Fetten auf die Eigenschaften von Kleber wurde mit Hilfe von Extensogrammen von extrahiertem Mehl untersucht.

Hieraus folgt die Bedeutung der Fettbestandteile, speziell in den hinteren Passagen.

Die Rolle von Lecithin als bindendes Prinzip in Fettsäure-Eiweiß-Systemen, sowie der Einfluß auf das Altern von Mehl wird beschrieben.

Diese Faktoren genügen jedoch noch nicht zur Erklärung der Unterschiede zwischen schwachen und starken Klebern. Ein weiterer Faktor, die Gelstruktur der Glutenin-Fraktion, ist von wesentlicher Bedeutung für das Problem der Klebekraft.

Man findet viele Hinweise dafür, daß die Strukturdifferenzen zwischen den schwachen und starken Klebern von der Zahl der aktiven Ladungspunkte in der Oberfläche abhängen.

Je größer die Zahl von freien Ladungspunkten ist, um so schwächer sind die Klebereigenschaften ausgeprägt. Das bedeutet aber nicht, daß die gesamte Zahl von Ladungspunkten variiert. In einem starken Kleber können die Punkte in derselben Art, wie der Anteil an den SH-Gruppen in aufgerollten Eiweißketten, maskiert sein.

Die entwickelte Theorie wird durch eine Reihe Untersuchungen an Gliadin- und Glutenin-Mischungen und an Klebern selbst gestützt.

Literature

Bungenberg de Jong, H. L., Trans. Far. Soc. 28, 27, 798 (1932).

Mühlenlaboratorium **1939**, No. 91, s. 113, 123, 147.

Sullivan, B., Cereal Chemistry **17**, 507 (1940).

Bungenberg de Jong, H. G. et al. (Leiden), Biochem. Z. 1929—39; Kolloid Chem. Beih. Bd. 3 (1928).

Bücherbesprechungen

Les Dèrivès chimiques du Caoutchouc naturel. (Die chemischen Derivate des Naturkautschuks.) Von J. Le Bras und A. Delalande-Paris. 486 mit 47 Abb. (Paris 1950, Verlag Dunod).

Die bis zum Jahre 1937 bekannten Derivate des Naturkautschuks haben in der Literatur in Form bekannter Werke ihren Niederschlag gefunden. Erinnert sei z. B. an die Werke von Nielsen und Marchionna. Inzwischen sind 15 Jahre vergangen und eine Reihe neuer Produkte entstanden. Aber nicht nur dieser neuen Produkte wegen kam das vorliegende Werk heraus, sondern um den ganzen Komplex der Kautschukderivate wieder in eine wohlgeordnete, eingehende und fast allumfassende Darstellung zu bringen. Alle Derivate sind berücksichtigt, von den ersten, die Harries darstellte, bis zu den modernen Marbones, gleich ob sie nur wissenschaftliches oder auch technisches Interesse verdienen.

Da das Werk sowohl die Herstellung als auch die Verarbeitung — letztere sogar unter Anführung von Rezepturen — eingehend behandelt und mit zahlreichen Literaturnachweisen belegt, ist es sowohl für den wissenschaftlich, präparativ als auch für den anwendend arbeitenden Chemiker sehr wertvoll.

H. Schmidt (Gelnhausen)

Chemie und Patentrecht. Von Emil Müller-Berlin. 3. Aufl., 172 Seiten (Weinheim 1951, Verlag Chemie).

Die Neuauflage kommt im richtigen Zeitpunkt, in dem die Frage Stoffschutz für chemische Produkte oder nur Verfahrensschutz aufs neue in den Mittelpunkt des Interesses gerückt ist.

Der Verfasser bespricht kritisch auf Grund des gesamten in Schrifttum und Rechtsprechung bis Februar 1951 bekannt gewordenen Materials die Fragen der Besonderheiten von Erfindungen auf chemischem Gebiet von Nahrungs-, Genuß- und Arzneimitteln. Auch die aktuellen Fragen über die Patentfähigkeit landwirtschaftlicher Verfahren, Brütungsverfahren, Verfahren der Forstwirtschaft, des Bergbaus, der Jagd und Fischerei werden kritisch beleuchtet.

Der Verfasser begnügt sich aber nicht mit dem Referat des Schrifttums und der Rechtsprechung, sondern er hält mit seiner eigenen Meinung durchaus nicht zurück, so daß diese wertvolle Monographie nicht nur zum unentbehrlichen Rüstzeug eines jeden gehört, der auf dem Gebiete chemischer Erfindungen tätig ist, sondern darüber hinaus für den Sachkundigen vielfache Anregungen gibt.

Für den Kolloidchemiker ist interessant, daß nach Meinung des Verfassers kolloide Lösungen und Emulsionen als solche schutzfähig sind, falls sie nicht auf chemischem Wege hergestellt sind, dagegen nicht der Stoff im Emulsions- oder kolloiden Zustand überhaupt, sondern nur eine bestimmte Emulsion oder kolloide Lösung, wobei er den in dieser Zeitschrift **31** (1922, 323) abgehandelten Fall ablehnt, da der dort in Rede stehende kolloide Zustand durch einen chemischen Vorgang erzeugt worden ist.

Auch Adsorptionen als solche sind schutzfähig, wie mit der Verweisung auf Patent 234469 belegt wird.

Das Buch kann allen nur bestens empfohlen werden.

J. Reitstötter (München)

Einführung in das Kunststoffgebiet. Von Wilhelm Schaefer. 550 Seiten mit 206 Abb. und 105 Tabellen. (Leipzig 1951, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.)

Der Leser der Gummizeitung erinnert sich der in dieser Zeitschrift in den Kriegsjahren erschienenen Artikelreihe über die Kunststoffe, mit der der Autor des vorliegenden Werkes beabsichtigte, den Gummitechnologen in das Kunststoffgebiet einzuführen. Diese Artikelreihe konnte seinerzeit nicht beendet werden. Nun hat der Verfasser seine Absicht in Form eines Buches nochmals aufgegriffen und zu Ende geführt. Als Industriechemiker mit umfangreichen wissenschaftlichen Kenntnissen weiß er, wie weit oft seine Kollegen das wissenschaftliche Rüstzeug hinter sich ließen oder lassen mußten. Er nimmt hierauf Rücksicht, indem er viele zu erläuternde Begriffe kurz rekapituliert, ehe er sie auf die Kunststoffe anwendet. Erfreulich im Gegensatz zu anderen Büchern über Kunststoffe ist auch das breitere Eingehen auf die verarbeitungstechnische Seite. Einige Bezeichnungen sind jedoch veraltet, z. B. Igelit. Die Behauptung, Neopren reagiere nicht auf Beschleuniger, ist vielleicht etwas voreilig. Erinnert sei an den Neopren-Beschleuniger NA—21 von Du Pont. Diese kleinen Fehler dürften dem Buche kaum etwas an Wert nehmen, der hauptsächlich darin liegt, den an der Praxis der Kunststoffe Interessierten auch über die neuesten Stoffe zu unterrichten.

H. Schmidt (Gelnhausen)

Neuere maßanalytische Methoden. Von K. Brennecke-Tübingen unter Mitarbeit von K. Fajans, N. H. Furman, R. Lang und H. Stamm. 3. Aufl., 247 Seiten mit 30 Abb. (Stuttgart 1951, Verlag Ferdinand Enke). Preis: brosch. DM 46,—, geb. DM 49,—.

Das vorliegende, schon in zwei Auflagen bestens eingeführte Werk macht es sich zur Aufgabe, wichtige neuere maßanalytische Verfahren in ihren theoretischen Grundlagen zu erläutern, sie zugleich aber auch so ausführlich zu beschreiben, daß sie ohne Zurückgreifen auf die Originalliteratur angewendet werden können. Anschließend daran sollen dann Literaturhinweise eine Übersicht über den Anwendungsbereich der Methoden geben. Die dritte Auflage ist gegenüber den vorhergehenden um einige Kapitel erweitert worden. Für die Leser dieser Zeitschrift dürfte der neue Abschnitt über die maßanalytische Bestimmung kleiner Wassermengen von besonderem Interesse sein. In ihm ist, neben anderen Verfahren, wohl erstmals in deutscher Sprache eine so ausführliche Zusammenfassung über Grundlagen, Methodik und Anwendbarkeit der jodometrischen Wasserbestimmung nach Karl Fischer gegeben, die in den letzten Jahren große Bedeutung erhalten hat. Daß dieses Verfahren, welches die durch Wasser hervorgerufene Umsetzung von Schwefeldioxyd und Jod in Gegenwart von Pyridin benutzt, auch in der Kolloidchemie vielseitig anwendbar sein wird, deuten die Angaben des Literaturverzeichnisses an, die auf Wasserbestimmungen in Silikagel, in Lebensmitteln, in Zellulose u. dergl. hinweisen.

Die anderen Kapitel des Buches behandeln den Titrierfehler, Fluoreszenzindikatoren, die Titration schwacher Basen in Eisessiglösung, Titrationen mit Cer(IV)-sulfat, mit Permanganat bis zur Manganatstufe, maßanalytische Bestimmungen mit Jodat und Bromat, die Bromometrie, Verfahren zum Ersatz der Jodometrie, Reduktionen mit flüssigen Amalgamen und Chrom(II)-Salzlösungen als Maßflüssigkeit. Schließlich werden die wichtigsten Reduktions-Oxydationsindikatoren und die Adsorptionsindikatoren in besonderen Abschnitten besprochen.

Für alle Benutzer maßanalytischer Verfahren der erwähnten Art wird das Werk ein unentbehrlicher Ratgeber sein.

C. Mahr (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Hasselbach, W.-Tübingen, **Die Diffusionskonstante des Adenosintriphosphats im Inneren der Muskelfaser.** (Z. Naturforsch. 7b, 1952). (4 S.)

Die Größe wird durch Bestimmen der Warburgschen Grenzschichtdicke von Muskelschnitten für den Umsatz des Adenosintriphosphats (Biochem. Z. **142**, 317, 1923) ermittelt und für physiologische Konzentration zwischen 0 und 20° C bei einer Ionenstärke von 0,12 μ zu ungefähr 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$, d. h. etwa $^1/_{100}$ des Wertes bei freier Diffusion, gefunden. Ergänzend ist polarisationsoptisch (vgl. Ref. Ströbel, Kolloid-Z. 127, 175) als oberer Grenzwert der Diffusionskonstante 6 bis $8 \cdot 10^{-8}$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$ bestimmt worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Simon, Kl.-München, **Zur mathematischen Behandlung des Viskositätsanstieges bei der Symplexbildung von Aktomyosin aus seinen Komponenten.** (Z. Naturforsch. **7b**, 367, 1952 1952, (2 S.)

Messungen am Höppler-Viskosimeter bestätigen, daß die Kurve des Viskositätsanstiegs bei enzymatischer Hydrolyse von zugesetztem Adenosintriphosphat statistisch dem Gesetz der Normalverteilungen zweiter Art folgt; die Meßwerte fallen sehr genau auf die aus Anfangs- und Endwert berechnete Kurve, und die logarithmische Darstellung erweist die Symplexbildung als eine monomolekulare Reaktion.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gregor, H. P. und J. I. Bregmann-Brooklyn, N.Y., **Untersuchungen an Ionenaustauscherharzen. IV. Selektivitätskoeffizienten verschiedener Kationenaustauscher gegenüber einwertigen Kationen.** (J. Coll. Sci. **6**, 323, 1951) (25 S.)

Verff. untersuchten die selektive Aufnahme einwertiger Kationen durch verschiedene Kationenaustauscherharze. Nach der thermodynamischen Theorie des Ionenaustausches wird der Selektivitätskoeffizient durch das Verhältnis der Ionenaktivitätskoeffizienten in der Harzphase, durch Unterschiede der Ionenvolumina bzw. durch den thermodynamischen osmotischen Druck bestimmt. Bei den Kationen der Alkalimetalle scheint die Änderung des Selektivitätskoeffizienten mit der Ionenzusammensetzung der Harzphase in der Hauptsache ein Druck-Volumen-Effekt zu sein. Bei quaternären Ammoniumionen wirken die Änderungen der Ionenaktivität, die von der Adsorption der organischen Ionen am Harz herrühren, offensichtlich entgegen den Druck-Volumen-Effekten. Diese Adsorptionseffekte bei quaternären Ammoniumionen treten bei Harzen mit geringer Kapazität wegen des größeren Verhältnisses der organischen zu den polaren Gruppen stärker auf. Temperatur- und Konzentrationseffekte der Harzphase stimmen mit der Annahme einer Ionenhydratation überein. Die Konstanz der Ionenaktivitätsverhältnisse bei Kationen von Alkalimetallen entspricht der Theorie von Bjerrum, Harned, Stokes-Robinson. Die Selektivitätskoeffizienten sind keine Funktionen der Ionenstärke der Lösungen im Gleichgewichtszustand. Bei Abwesenheit von Adsorptionseffekten wird das kleinere Ion bevorzugt. Die Selektivitätskoeffizienten für ein Kationenpaar können aus den Koeffizienten eines dieser Ionen mit einem 3. Bezugsion errechnet werden. Bei einem bestimmten Harz ändert sich also der thermodynamische osmotische Druck nur wenig bei den verschiedenen Austauschkationen und die Ionenaktivitätskoeffizienten werden offensichtlich in erster Linie durch die Art und Konzentration des Ions und nicht durch die Wechselwirkung zwischen den Ionen bestimmt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Bauer, L.-München, **Über den Wasserhaushalt der Submersen I.** (Protoplasma **41**, 178, 1952.) (1 S.)

Die von Gamma (ebend. **16**, 489, 1932) mitgeteilten Werte geben nach diesen Untersuchungen der Saugkräfte Submerser die vitale, d. h. elektroosmotische Komponente des osmotischen Systems; auch die von ihm bestimmte Temperaturabhängigkeit ist entsprechend anders zu interpretieren. Triebkraft des Wasseraustausches bei Submersen sind die Assimilation und die sie beherrschenden Faktoren, wie Temperatur und Atmungsstoffwechsel.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sollner, K. und H. P. Gregor, Minneapolis, Minnesota und Bethesda, Maryland, **Die Elektrochemie semipermeabler Membranen. III. Der elektrische Widerstand semipermeabler Kollodiummembranen in verschiedenen Elektrolytlösungen.** (J. Coll. Scie. **6**, 557, 1951). ($13^1/_2$ S.)

Der elektrische Widerstand von Kollodiummembranen in Elektrolytlösungen erniedrigt sich mit der Zeit und erreicht einen konstanten Endwert. Die Einstellungsdauer schwankt zwischen 15 Minuten und mehreren Stunden und ist i. a. größer als die Einstellungsdauer eines konstanten Konzentrationspotentials. Der Endwiderstand hängt stark vom Elektrolyten und von der Konzentration ab. Er ist im Falle mehrwertiger Elektrolyte und niedriger Konzentrationen höher als bei einwertigen Elektrolyten und hohen Konzentrationen, bei LiCl höher als bei KCl, besonders niedrig bei HCl.

H. Corte (Mannheim)

Grünwald, W.-Graz, **Osmotische Zustandsgrößen isoliert gezogener Tabakwurzeln.** (Protoplasma **41**, 258, 1952). (3 S.)

Im osmotischen Wert bei Grenzplasmolyse (zwischen 0,100 und 0,125 mol. KNO_3, 0,175 und 0,200 mol. Glukose) und der Permeabilität einer 0,75 mol Harnstofflösung (Deplasmolyse in 47-48 min) stimmen die Zellen isoliert kultivierter Wurzeln mit solchen aus den im Verband mit dem Sproß wachsenden Wurzeln überein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bagchi, S. N.-Calcutta, z. Zt. Dahlem, **Über starke Elektrolyte in Lösungen.** (Naturwiss. **39**, 299, 1952). (2 S.)

Es handelt sich um das Eingreifen in die Diskussion zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten zugunsten von Dutta (ebend. **39**, 108) und entgegen Wicke und Eigen (ebend. **38**, 453).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Landt, E. und H. Gettmann-Berlin und Saarbrücken, **Die Benetzungswärme als charakteristische Bestimmungsgröße von Pulvern.** (Naturwiss. **39**, 279, 1952) (2 S.)

Das Messen der Benetzungswärme des Pulvers gegebener Oberfläche durch eine vollkommen benetzende Flüssigkeit im gasfreien Zustand und nach Beladung in der Dampfphase bei bestimmtem Gleichgewichtsdruck erlaubt ein Verfahren, die Adsorptionsisotherme zu ermitteln, wie hier an dem sehr porösen System Ak-

tivkohle/Benzol gezeigt wird. Es ergibt sich eine Oberfläche von 900 m^2/g und eine Haftspannung bei 20° von 103,7 erg/cm^2.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Alexander, K. F.-Berlin. **Über die Bestimmung von Soretkoeffizienten mit Hilfe von Glasfritten** (Z. phys. Chem. **197**, 233, **19521**) ($5^1/_2$ S.)

Im Anschluß an eine frühere Arbeit (referiert Kolloid-Z. **123**, 57, 1951) beschreibt Verf. Messungen von Soretkoeffizienten wässriger Elektrolytlösungen, wobei kalter und warmer Teil der Lösung durch eine feinporige Glasfritte (G 4) getrennt sind. Die an 0,1 normalen Lösungen von NaCl, KCl und LiCl gefundenen Soretkoeffizienten stimmen mit den Werten von C. C. Tanner Trans. Faraday Soc. **23**, 75, 1927, gut überein. Mit zunehmender Temperatur und größer werdendem Temperaturintervall nehmen die Soretkoeffizienten bei LiCl zu, bei NaCl ab. Eine Beeinflussung der Thermodiffusion durch das Frittenmaterial konnte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, die evtl. dadurch hervorgerufene Störung ist jedenfalls kleiner als die Größe des Soreteffektes selbst (Abb. 4).

E. Krücke (Marburg/L.)

Eberspächer, O.-Berlin-Siemensstadt, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an aktiven, aus verschiedenen Hydraten hergestellten Aluminiumoxyden** (Z. wiss. Mikroskopie **60**, 393, 1952 (4 S.)

Es werden die beiden Aluminiumhydroxyde Böhmit γ-AlO(OH) und Bayerit γ-$Al(OH)_3$, die durch Reaktion von Reinst-Aluminium mit Leitfähigkeitswasser bei Siedehitze bzw. Zimmertemperatur hergestellt wurden, sowie deren Entwässerungsprodukte elektronenmikroskopisch untersucht. Aus dem voluminösen Böhmit entsteht γ-Al_2O_3 in Form von korpuskularen Einzelteilchen (Einkristallen), aus den klar begrenzten Kristallen des Bayerits (flaschenförmige Kristalltracht) erhält man dagegen poröse γ-Al_2O_3-Aggregate, deren äußere Form mit der des Bayerits weitgehend übereinstimmt. In beiden Fällen nehmen Porenweite und Teilchengröße mit steigender Entwässerungstemperatur zu. Die bei γ-Al_2O_3 aus Bayerit röntgenographisch gefundenen Gitterspannungen werden durch die elektronenmiskroskopischen Aufnahmen verständlich gemacht (8 Abb.).

E. Krücke (Marburg/L.)

Pfefferkorn, G. und H. Westermann-Münster i. Westf., **Untersuchung topochemischer Reaktionen an Kalkspat** (Z. wiss. Mikroskopie **60**, 397, 1952) (5 S.)

Es wird das Verhalten einer Spaltrhomboederfläche von Kalkspat beim Einbringen in Säuren elektronenmikroskopisch untersucht. In die durch Verkratzen erzeugten Baufehler dringt das Ätzmittel (Essigsäure) rascher ein als in ungestörte Gitterbereiche. Die Form der dabei entstehenden Ätzgruben, die sich zu Bändern aneinanderreihen, hängt von der Konzentration des Ätzmittels ab. Auch bei der Ätzung mit Oxalsäure und Flußsäure, bei denen schwerlösliche Reaktionsprodukte entstehen, ließ sich die Bildung von Ätzgruben nachweisen. Ferner wird gezeigt, daß der orientierten Aufwachsung von Natriumnitrat auf Kalkspat eine topochemische Reaktion vorausgeht (10 Abb.).

E. Krücke (Marburg/L.)

Wicke, E.-Göttingen, **Wärme- und Stoffumsatz in aufgewirbelten Partikelschichten** (Chemie-Ingenieur-Technik **23**, 405, 1951) $2^1/_2$ S.)

Es wird zunächst der Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Rohrwand behandelt, vgl. hierzu H. Trawinsky, Chemie-Ingenieur-Technik **24**, 444 (1952). Der Verlauf der Gastemperatur über den Querschnitt des innen oder außen geheizten Rohres zeigt bei einer aufgewirbelten Partikelschicht charakteristische Unterschiede gegenüber dem Temperaturverlauf bei Strömung im leeren Rohr. Der gesamte Vorgang setzt sich zusammen aus einer intensiven Durchmischung des Gases und einer Wärmenachlieferung von der Rohrwand her. Die für letzteren Vorgang maßgebenden Temperaturdifferenzen sind verhältnismäßig klein, so daß die Wärmeübergangszahlen sehr groß werden. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Wärmeleitung durch eine wandnahe Grenzschicht. — Für den Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Feststoffteilchen werden in Wirbelschichten kleinere Wärmeübergangszahlen als in festangeordneten Schüttgütern gefunden, vgl. auch W. Brötz, Chemie-Ingenieur-Technik **24**, 77 (1952). Bezieht man aber den Wärmeübergang auf den Druckverlust, so erweist sich die aufgeströmte Schicht günstiger als die ruhende. Abschließend werden die für die Anwendung des Wirbelschichtverfahrens in der chemischen Technik wesentlichen Vor- und Nachteile besprochen (5 Abb.).

E. Krücke (Marburg/L.)

Trawinski, H.-Göttingen, **Zur Hydrodynamik aufgewirbelter Partikelschichten** (Chemie-Ingenieur-Technik **23**, 416, 1951 ($3^1/_2$ S.)

Nach einem kurzen Überblick über die industrielle Entwicklung des Wirbelschichtverfahrens werden dessen hydrodynamische Grundlagen behandelt. Der Druckverlust nimmt mit der Strömungsgeschwindigkeit zunächst monoton zu (Schüttschicht). Nach Erreichung des durch Gleichheit von Druckabfall und Schüttgewicht charakterisierten Wirbelpunkts bleibt der Druckverlust in erster Näherung konstant (Wirbelschicht). Durch Gleichsetzen der Formeln für den Druckabfall in der Schütt- und Wirbelschicht für laminare bzw. turbulente Strömung läßt sich die Strömungsgeschwindigkeit μ_L bestimmen. Verf. gibt eine Näherungsformel für μ_L im Übergangsgebiet zwischen laminarer und turbulenter Strömung an. Der Zusammenhang zwischen der Schichtexpansion und der Strömungsgeschwindigkeit wird experimentell untersucht. — Ferner wird eine Apparatur zur Bestimmung der Durchmischung des strömenden Mediums (Wasser) innerhalb der Festkörperschicht (Glasperlen) beschrieben. In der Mitte einer zylindrischen Wirbelschicht wird durch eine Kapillare Säure eingeleitet und deren Konzentration an verschiedenen Stellen durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. Aus der glockenförmigen Konzentrationsverteilung über den Rohrquerschnitt, die von der Strömungsgeschwindigkeit und der Meßhöhe (Abstand von der Säurezufuhr) abhängt, läßt sich der Mischungskoeffizient des strömenden Mediums bestimmen. Der zu erwartende lineare Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Mischungskoeffizient wurde bestätigt (7 Abb.).

E. Krücke (Marburg/L.)

Mackor, E. L.-Utrecht, **Die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht.** I. Thermodynamik der Doppelschicht auf Silberjodid und auf Quecksilber. — II. Der Nullpunkt der Oberflächenladung von Silberjodid in Wasser-Aceton-Gemischen. — III. Die Kapazität der Doppelschicht auf Silberjodid und auf Quecksilber. — IV. Die Stabilität des AgJ-Sols in Wasser-Aceton-Gemischen (Rec. trav. chim. **70**, 663, 747, 763, 841, 1951). ($72^1/_2$ S.)

I. Es werden die thermodynamischen Formeln für die Doppelschicht einer Silberjodid- und einer Quecksilberelektrode abgeleitet. Es ergeben sich nur quantitative Unterschiede bei der Behandlung der beiden

Systeme, so daß man die Eigenschaften der einen Elektrode zum Verständnis derjenigen der anderen heranziehen kann.

II. Es werden die Konzentrationen der Ag^+- und der J^--Ionen beim Nullpunkt der Oberflächenladung σ in Wasser-Aceton-Gemischen gemessen. Es ergibt sich eine etwa 1000fache Zunahme der Ag^+-Konzentration in der Mischung zwischen 0 und 10 Mol % Aceton. Dies kann durch die Änderung des χ-Potentials (Differenz zwischen Halbzellen- und Oberflächenpotential) auf der Oberfläche auf Grund der orientierten Adsorption von Aceton erklärt werden. Aus der bei $\sigma = 0$ gemessenen Konzentration der Ionen bei höherem Acetongehalt läßt sich die Änderung der freien Enthalpie der Solvatation der Ag^+- und der J^--Ionen berechnen. Zum Vergleich mit dem Befund beim System AgJ wird die Veränderung des χ-Potentials an der Hg-Elektrode durch Thioharnstoff herangezogen. Nach Ansicht des Verf. ist es wahrscheinlich, daß sich sowohl auf Hg als auch auf AgJ in Wasser das χ-Potential mit der Oberflächenladung σ ändert, während man bisher meist ein konstantes χ-Potential angenommen hatte.

III. Anschließend an Gouy und Stern wird eine Theorie der Doppelschicht entwickelt unter der Annahme, daß keine chemische Adsorption der Gegenionen erfolgt. Es wird ferner angenommen, daß die Kapazität der Sternschen Schicht konstant ist, und daß das in der 1. Wasserschicht an der Phasengrenze lokalisierte χ-Potential von der Oberflächenladung abhängt. Zur Diskussion der Theorie wird die Kapazität der Hg-Elektrode in NaF-Lösungen behandelt. Es wird die Adsorption der Ag- und J-Ionen auf AgJ bei verschiedenen $NaClO_4$-Konzentrationen in reinem Wasser, reinem Aceton und einer Mischung mit 25 Vol.-% Aceton gemessen. Die durch Differentiation der Adsorptionskurven sich ergebenden Kapazitäten der Doppelschicht auf AgJ ähneln in mancher Hinsicht den mit einer Hg-Elektrode erhaltenen Kapazitätswerten. Es ergeben sich aber auch einige qualitative Unterschiede. — Abschließend wird die Theorie der diffusen Doppelschicht von T. B. Grimley und N. F. Mott (Discussions Faraday Soc. **1**, 1947) behandelt. Der Vergleich mit dem Experiment ergibt, daß der Einfluß auf die Gesamtkapazität auf Grund der von diesen Autoren angenommenen Fortsetzung der Doppelschicht in das feste AgJ nur gering sein kann.

IV. Die Flockungskonzentration eines AgJ-Sols in Na^+, Ba^{2+} und La^{3+}-perchlorat-Lösungen wird in Wasser und 5 Aceton-Wasser-Gemischen gemessen. Die Theorie der Stabilität lyophober Kolloide von Verwey und Overbeek (vgl. Kolloid-Z. **123**, 149, 1951) wird ausgedehnt auf Grund eines Modells mit Gouy-Sternschen Doppelschichten auf zwei parallelen Platten (Abstand 2 d). Diese Theorie vermag die gemessenen Werte zu erklären, wenn man statt einer Anziehungsenergie proportional d^{-2}, wie sie sich durch Integration der Londonschen Gleichung ergibt (de Boer und Hamaker, 1936/37), eine solche proportional d^{-16} annimmt und die endliche Dicke des molekularen Kondensators berücksichtigt.

E. Krücke (Marburg/L.)

Mondria, H.-Amsterdam, **Kontinuierliche Filtration. Berechnung der Filterkuchenverunreinigung und der Flüssigkeitsausbeute.** (Chem. Eng. Science **1**, 20, 1951). (15 S.)

Der Einfluß von Variablen des Filtrierprozesses wird untersucht. Für praktische Bedürfnisse werden Formeln, Tabellen und Kurven zusammengestellt.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Auméras, M., Laugrost, B. und R. Minangoy-Lyon, **Über ein experimentelles Verfahren zur Untersuchung der Absorption im nahen Infrarot: Absorptionsspektren von einigen Lösungsmitteln plastischer Stoffe.** (Bull. Soc. Chim. France **34**, 311, 1952). (4 S.)

Zur Aufnahme von Spektren im nahen Infrarot wird eine Bildwandleranordnung mit Anwendungsbeispielen beschrieben. Untersucht wurden u. a. Petroläther, Äthylalkohol, Äthyläther und Cyclohexan.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Beck, W. H. und W. F. K. Wynne-Jones/Newcastle, **Die Wirksamkeit von Glasmembranen als Wasserstoffelektroden.** (J. Chim. Phys. **49**, 97, 1952). (9 S.)

Die Glaselektrode arbeitet genau wie eine Wasserstoffelektrode in Alkohol-Wassermischungen wenigstens bis zu 75 Mol-% Alkohol. Gleiche Verhältnisse scheinen in Mischungen von Wasserstoffperoxyd und Wasser vorzuliegen. Fehler in diesen Lösungen sind allein Änderungen in einem Asymmetriepotential zuzuschreiben.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Philippoff, W.-Philadelphia, **Einige dynamische Flotationsphänomene.** (Mining Engineering April **1952**, 386.) (5 S.)

Verf. behandelt theoretisch und experimentell den Haftmechanismus eines festen Partikelchens an einer aufsteigenden Luftblase. Beim Zusammenstoß beider weicht der zwischen ihnen liegende Flüssigkeitsfilm aus und schafft eine unmittelbare Berührung zwischen fester und flüssiger Phase. Die Geschwindigkeit der Filmdeformation ist abhängig von dem dynamischen Ausweich-Kontaktwinkel („dynamic receding contact angle"), und dieser ist wiederum kleiner als der Gleichgewichtskontaktwinkel.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Heubner, W.-Göttingen, **Osmose an Eiweißkristallen.** (Biochem. Z. **321**, 142, 1950.)

Verfasser beschreibt eine gemeinsam mit Tammann vor 36 Jahren gemachte Beobachtung, nach der Makrokristalle von Pferdehämoglobin (1—3 mm Größe) in Abhängigkeit vom osmotischen Druck des Suspensionsmittels eine Quellung oder Schrumpfung aufweisen.

H. E. Schultze (Marburg-L.)

Wirtz, K.-Göttingen, **Leitungseffekte in H-Brückensystemen.** (Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **54**, 47, 1950). ($4^1/_2$ S.)

Verf. betrachtet Molekülfolgen, die durch H-Brücken miteinander verknüpft sind. Löst man z. B. am Hydroxylende ein H-Atom ab, so ist das Molekül in der Lage, vom benachbarten Donator ein Proton zu sich herüberzuziehen. Solche zwischenmolekularen Protonenverschiebungen sind begleitet von innermolekularen Verschiebungen beweglicher Doppelbindungen. Ein solches Brückensystem kann einem makroskopischen System ein elektrisches Moment verleihen (z. B. Seignette-Dielektrika in bestimmtem Temperaturbereich); sie können auch die Ursache echter Leitfähigkeit sein, wenn mit jeder Ladungsverschiebung ein Reorientierungsvorgang zusammenwirkt. Es wird die große Polarisierbarkeit solcher Systeme diskutiert. Polypeptide und Proteine sind Molekularverbindungen mit ausgedehnten H-Brückensystemen. Ob aber die Natur von den physikalischen Eigenschaften Gebrauch macht, ist nicht gewiß. Die Fortleitung der Energie eingestrahlter Lichtquanten im Protein ist wahrscheinlich unabhängig von dem betrachteten Mechanismus.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Hauser, E. A. und G. J. Marlowe, **Kolloide Eigenschaften von Antibiotica.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1077, 1950). (10 S.)

Die kolloiden Eigenschaften von Penicillin- und Streptomycinsalzen werden untersucht. Mit Hilfe des Faraday-Tyndall-Effektes wird die Teilchengröße mit 20 mμ bei 2000 Einheiten/ccm bis 500 mμ oberhalb 20000 Einheiten/ccm bestimmt. Im elektrischen Feld wandern Penicillin und Streptomycin anodisch. Penicillin hat stark oberflächenaktive Eigenschaften. Der Mangel an Oberflächenaktivität bei Streptomycinsalz wird dem Kalziumion zugeschrieben. Viskositätsmessungen zeigen, daß Mizellen vorliegen, und die elektrische Leitfähigkeit zeigt, daß sich die Antibiotica auch nicht wie einfache Elektrolyte verhalten. Untersuchungen mit dem Ultramikroskop an Staphylococcenkulturen, denen Penicillin zugesetzt war, ergaben, daß in kurzer Zeit die Bakterien von Penicillinmizellen überzogen wurden, wonach die Zellen bald konglomerierten.

Aus den Untersuchungen schließen die Autoren, daß der Aggregationszustand die Aktivität der Antibiotica beeinflußt. Ferner beschleunigt die Oberflächenspannung beim Penicillin den Kontaktprozeß zwischen Bakterium und Antibioticum mehr als die zwischenwirkenden elektrostatischen Kräfte und chemischen Affinitäten der organischen Radikale.

W. Stamm, (Frankfurt/M.)

Riley, D. P. und G. Oster-London, **Einige theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Streuung von Röntgen- und Lichtstrahlen durch kolloide und makromolekulare Systeme.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 107, 1951). (10 S.)

Für die vergleichenden Betrachtungen zur Streuung von Röntgen- und Lichtstrahlen an verdünnten und konzentrierten Lösungen werden bei der theoretischen Ableitung als Strukturmodelle solche von sphärischer und zylindrischer Symmetrie gewählt. Gegenstand weiterer Untersuchungen sind insbesondere Größe und Gestalt von Molekülen in konzentrierten Lösungen. Dabei wird eine unabhängige röntgenographische Methode benutzt. Das mehr oder weniger gut definierte Diagramm der Kleinwinkelstreuung von konzentrierten makromolekularen Lösungen mit nahezu kristallinregelmäßigem Aufbau wird in Abhängigkeit von der Konzentration verfolgt. Als Beispiele werden das Rinderserumalbumin, das Hämoglobin des Menschen, die Thymonukleinsäure und das disperse System Öl—Wasser behandelt.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Fournet, G.-Paris, **Einfluß der Größe und Gestalt von Teilchen auf die Interpretation von diffusen Röntgenstrahldiagrammen.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 121, 1951.) (4 S.)

Der Winkel, für den die Streuintensität ein Maximum ist, läßt sich nicht einem mittleren Abstand zwischen benachbarten Teilchen gesetzmäßig zuordnen. Man muß vielmehr die theoretische Kurve für die Streuintensität für ein gewähltes Modell mit der experimentell gewonnenen für verschiedene Konzentrationen vergleichen, um genaue Ergebnisse zu erhalten. Die ganze Streukurve sollte herangezogen werden, während große Sorgfalt in der Experimentiertechnik beachtet wird. Die Ermittlung einer zu großen Anzahl von Parametern allein aus der Röntgenstrahlstreuung ist immer mit der Einführung mehr oder weniger unsicherer Voraussetzungen verknüpft.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Schulman, J. H., R. Matalon und M. Cohen-Cambridge, **Röntgen- und lichtoptische Eigenschaften von sphärischen und zylindrischen Aggregaten in langkettigen Kohlenwasserstoff-Polyäthylenoxyd-Systemen.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 117 (1951). ($6^1/_2$ S.)

Lösungen von öllöslichen langkettigen Kohlenwasserstoff-Polyäthylenoxyden in Petroläther gehen auch in hohen Konzentrationen erst nach geringem Zusatz von Wasser in einen viskos-elastischen Zustand über, in dem sie doppelbrechend sind und verhältnismäßig scharfe Röntgeninterferenzbilder zeigen (lamellare Struktur). Bei Mischsystemen, in denen die langkettigen Kohlenwasserstoff-Äthylenoxydmoleküle mit Molekülen gemischt sind, die eine gleiche Zahl von CH_2 Gruppen, aber ungleiche Zahlen von Äthylenoxydgruppen enthalten, beobachtet man bei Durchfluß durch die Meßkapillare nur unter 45° eine Doppelbrechung (zylindrische Teilchen, bei denen die langen Kohlenwasserstoffketten normal zur Strömungsrichtung liegen). In Mischsystemen, in denen sowohl die Anteile der Kohlenwasserstoffketten als auch der Äthylenoxydketten ungleich sind: größere Unordnung in der Struktur, Temperaturempfindlichkeit, reversible Doppelbrechung oder Überführung in einen isotropen dünnflüssigen Zustand (sphärische Teilchen) bei Erwärmen und Abkühlen vor dem Opakwerden.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Bernal, J. D. und C. H. Carlisle-London, **Die Bedeutung von Röntgenstrahlbeugungsmethoden bei der Abschätzung der Größe und gegenseitigen Anordnung von kolloiden Teilchen.** (Discuss. Far. Soc. **11**, 227, 1951). ($3^1/_2$ S.)

Die Röntgenstrahlbeugung wird anderen Untersuchungsmethoden gegenübergestellt (Übermikroskop, Elektronenbeugung, Lichtoptik). Bevorzugter Anwendungsbereich: Teilchendimensionen um 50—500 Å, kristalline bzw. parakristalline Anordnungen. Die Prüfung mittels Röntgenstrahlen stellt keine so hohen Anforderungen an die Objektpräparierung wie die mittels Elektronenstrahlen, sie benötigt keine Trocknung und kein Vakuum.

G. Haase (Frankfurt/Main)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Schmidt, W. J.-Gießen, **Wie entstehen die Schillerfarben der Federn?** (Naturwiss. **39**, 313, 1952). (6 S.)

Melaningranula von sehr hoher Lichtbrechung (höher als Methylenjodid!), geringer Doppelbrechung (positiv zur Länge oder bei Plättchen diese optisch einachsig mit negativer optischer Achse senkrecht zur Fläche) und beträchtlichem Reflexionsvermögen für farbiges Licht (wobei die Reflexionsfarbe sich mit der Stellung der Plättchen zum Lichteinfall ändert) rufen bei dem vornehmlich untersuchten Typus Dünnblattfarben hervor; ob aus regelmäßiger Anordnung der Granula noch zusätzliche Farbeffekte resultieren, bedarf weiterer Prüfung. Die Dünnblattfarben wechseln zwischen stark irisierendem Metallglanz (wenn reflektierende Teile der Schillerzellen zu ebenen Spiegeln zusammengefaßt sind) und einer glanzlosen Färbung (wenn jede Zelle beim Bewegen des Tieres dem Beschauer ständig einen halbkugeligen Reflexionsbuckel zuwendet). Auf ein weiteres Prinzip der Schillererzeugung bei gewissen Tauben und auf jenes bei der Ausbildung eines schillernden Haarkleides bei manchen Säugern wird noch kurz hingewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Andreasen, A. H. M.-Kopenhagen, **Gesetze über die Ähnlichkeiten zwischen Modell- und Hauptausführung.** (Z. VDI **94**, 229, 1952). ($2^1/_4$ S.)

Durch die Anwendung der Ähnlichkeitsgesetze von Newton, Froude, Reynolds, Cauchy und Weber werden theoretische und praktische Untersuchungen in vielen Fällen vereinfacht. Das modellmäßig ermittelte Zusammenspiel von Trägheitskräften mit Schwerkräften bzw. Viskositätskräften, Elastizitätskräften oder Oberflächenkräften läßt sich mit Hilfe solcher Gesetze auf das Original übertragen. Ebenso ist es möglich, für das Zusammenwirken von Schwerkräften mit Viskositätskräften bzw. Oberflächenkräften oder Elastizitätskräften sowie von Viskositätskräften mit Oberflächenkräften Gesetze aufzustellen, die zur Lösung von Ingenieuraufgaben, z. B. in der Glastechnik, beim Bau großer Behälter beitragen.

F. Peters (Hagen)

Van Heerden, C., A. P. P. Nobel und D. W. van Krevelen-Limburg (Holland), **Untersuchungen zur Fluidierung. - I. Die kritische Massengeschwindigkeit.** (Chem. Eng. Science **1**, 37, 1951). (12 S.)

Aus einer größeren grundlegenden Untersuchung über die physikalischen Eigenschaften eines fluidierten Systems (Gas—Festkörper) liegt hier der 1. Teil vor, der die Abhängigkeit der kritischen Massengeschwindigkeit, bei der die Fluidierung beginnt, von den Eigenschaften des Gases und des Festkörpers behandelt. Für den Druckverlust wird eine modifizierte „Carman-Kozeny"-Gleichung vorgeschlagen, in der der übliche Porositätsterm durch eine Potenz des Packungsquotienten ersetzt wird (Fluidbettdichte: Dichte bei maximaler Porosität).

G. Haase (Frankfurt/Main)

Booth, A. D.-London, **Zylindrische Patterson-Synthese zur Ermittlung von Kettenrichtungen bei der Röntgenanalyse von Kristallen.** (Transact. Far. Soc. **48**, 197, 1952). (3 S.)

Für jene Fälle, in denen sich eine Kettenrichtung bei Benutzung der Standard-Patterson-Synthese dem Nachweis entziehen könnte, wird eine Variante dieser Synthese mit Hinweisen für eine vereinfachte Rechnung angegeben.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Rivlin, R. S. und D. W. Saunders-London, **Die freie Verformungsenergie für vulkanisierten Gummi.** (Transact. Far. Soc. **48**, 200, 1952). ($6^1/_2$ S.).

Ergebnisse von Verformungsmessungen an einer Reihe von vulkanisierten Proben von Naturgummi mit verschiedener Härte werden mitgeteilt. Die freie Verformungsenergie W läßt sich so als Funktion von zwei gewissen Spannungsinvarianten I_1 und I_2 darstellen, daß W/I_1 für jedes Vulkanisationsprodukt eine Konstante ist und einen aus der kinetischen Theorie vorhersagbaren Wert hat, während W/I_2 mit steigendem I_2 sinkt, aber für festes I_2 unabhängig von dem Vulkanisationsprodukt ist.

G. Haase (Frankfurt/Main)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Trapnell, B. W. M., **Stickstoff- und Äthylenadsorption an aufgedampften Wolframschichten.** (Transact. Far. Soc. **48**, 160, 1952). (5 S.)

In Fortführung früherer Messungen der Wasserstoffadsorption an reinen Wolframoberflächen und der Parawasserstoffumwandlung $2\,W + H_2 \rightarrow 2\,WH$ wurde die Adsorption von Stickstoff und Äthylen durch Wolfram sowie die zusätzliche Adsorption von Wasserstoff zu diesen Gasen und Sauerstoff untersucht. Die Verringerung der katalytischen Parawasserstoffumwandlung durch Äthylen und Sauerstoff läßt sich einfach durch Besetzung von Oberflächenplätzen erklären, während adsorbierter Stickstoff auch die Besetzbarkeit von Nachbarplätzen durch Wasserstoff zu verringern scheint.

Fr. Hock (Gießen)

Fuchs, O.-Konstanz, **Über die Beeinflussung der Rektifikationsvorgänge durch die chemische Natur des Füllkörpermaterials.** (Chem.-Ing.-Technik **23**, 537, 1951). (3 S.)

Am Beispiel eines Essigsäure-Wasser-Gemisches wird gezeigt, daß sich die Wirksamkeit von Füllkörpern steigern läßt, wenn man poröse Stoffe benutzt, die die Zusammensetzung des Rücklaufs durch spezifische Adsorption vorteilhaft verändern. Ungleich dem Vorgang bei der chromatographischen Analyse fließt die adsorbierte Schicht offenbar bei Füllkörpern von gemäßigtem Adsorptionsvermögen, dem Einfluß der Schwere folgend, ständig nach abwärts. Durch Ausnutzung des Adsorptionseffektes könnten Füllkörpersäulen zur Rektifikation wesentlich niedriger als üblich gebaut werden. Dieser zusätzliche Stoff-Fluß in der adsorbierten Phase beim Durchfluß von Dämpfen durch poröse Körper kann neben dem nach Poiseuille und nach Knudsen zu errechnenden Fluß der Dämpfe selber recht erheblich sein, wie schon K. E. Ziemens (Handbuch der Katalyse, Bd. IV, 253) und W. M. Jones, Trans. Faraday Soc. **47**, 381 (1951) festgestellt haben.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Oberflächeneigenschaften

Bernard, R., E. Pernoux und S. Teichner-Lyon, **Bestimmung der spezifischen Oberfläche pulverförmiger Stoffe mit dem Elektronenmikroskop** (Z. wiss. Mikroskopie **60**, 419, 1952). (2 S.)

Das zur Untersuchung verwendete Wolframerz war ungleichmäßig vermahlen und mit Ultraschall im Wasser dispergiert. Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit mindestens 700 bis 800 Partikeln lieferte eine asymmetrische glockenförmige Verteilungskurve für die Korngrößenhäufigkeit, die die Zunahme der Homogenität mit der Dauer der Vermahlung erkennen läßt. Die aus den Verteilungskurven unter Berücksichtigung der Unsymmetrie erhaltenen Werte für die spezifische Oberfläche stimmen mit den sich aus der Adsorption von Stickstoff bei — 195° ergebenden Werten (Verfahren von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, Journ. American Chem. Soc. **60**, 309, 1938) befriedigend überein.

E. Krücke (Marburg/L.)

Stuke, B.-München, **Das Verhalten der Oberfläche von sich in Flüssigkeiten bewegenden Gasblasen.** (Naturwiss. **39**, 325, 1952). (2 S.)

Gemessen werden die Steiggeschwindigkeiten von O_2-Blasen in reinem Wasser und wäßrigen Lösungen kapillaraktiver Stoffe, wie Capronsäure. Das Maximum des Diagramms für reines Wasser über die Abhängigkeit der Steiggeschwindigkeit von der Blasengröße verschwindet z. B. bei $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol. Capronsäure, wie bei 100fach schwächerer Konzentration von Caprinsäure. Die Deutung faßt kleine Blasen wie feste Körper mit adhärierender Grenzschicht auf, während mit Zunahme des Durchmessers oder der Bewegungsgeschwindigkeit der Blasen die Scherungskräfte in der Ober-

fläche die Oberflächenkräfte überwiegen und zur Neuformung von Oberflächen führen. Das Verhältnis der zur Überwindung des Oberflächenwiderstandes notwendigen Energie zur gesamten Auftriebsenergie wird zu $6\,\Delta\varrho/g\,\varrho\,d^2$ bestimmt, wobei $\Delta\varrho$ den Unterschied der mittleren Oberflächenspannungen im oberen und unteren Teil der Blase, g die Erdbeschleunigung, ϱ die Flüssigkeitsdichte und d den Blasendurchmesser bezeichnen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Kahan, G. J.-North Adams, Mass., **Hydrophobe Filme auf festen Oberflächen.** (J. Coll. Scie. **6**, 571, 1951). (5 S.)

Hydrophobe Filme auf Metallen lassen sich durch kationische oder anionische Netzmittel erzeugen, solche auf Glas jedoch nur durch kationische. Kolloide Niederschläge z. B. von angesäuerter Stannochloridlösung oder von Natriummetasilikat auf Metalloberflächen verhindern die Filmbildung.

H. Corte (Mannheim)

d) Heterogene Katalyse

Gall, D., E. J. Gibson und C. C. Hall-London, **Die Verteilung der Alkohole in den Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese.** (J. Appl. Chem. **2**, 371, 1952). (10 S.)

Verff. untersuchten ein alkoholreiches Reaktionsprodukt der Fischer-Tropsch-Synthese bei 160—175° und 10,5 atü mit einem Kobaltkatalysator. Die normalen primären Alkohole betragen 40 Gewichtsprozent der flüssigen organischen Produkte und 92,4% der gesamten sauerstoffhaltigen Produkte. Der Anteil von Säuren und CO-Verbindungen ist daher deutlich geringer als bei einem mit Eisenkatalysator nach dem Hydrocol-Verfahren hergestellten Produkt. Im Gesamtprodukt setzen sich die Alkohole etwa folgendermaßen zusammen: 2,5% Methanol, 23% Äthanol, 9% Propanol, 13% Butanol, 12% Pentanol, 10% Hexanol, 8% Heptanol, 7% Oktanol und 4% Nonanol. Diese Befunde entsprechen somit nicht den Angaben von Eliot und Mitarbeitern (Chem. Engng. Progr. **45**, 532, 1949) über das Hydrocol-Verfahren, wo der Anteil der Alkohole mit steigendem Molekulargewicht (ab C_2) regelmäßig abnimmt. Die Stabilität normaler primärer Alkohole bei 150° in Gegenwart von Wasserstoff und einem Kobaltkatalysator in Abhängigkeit von der C-Zahl entspricht etwa der obigen Verteilungskurve, so daß man annehmen muß, daß das Verhältnis der einzelnen Alkohole zum Teil durch ihre relative Stabilität bei den Reaktionsbedingungen bestimmt wird. Die Form der Verteilungskurve stimmt mit der Annahme überein, daß als Mechanismus der Alkoholbildung eine stufenweise Addition von CH_2-Radikalen an das eine Ende einer wachsenden Kette vorliegt, deren anderes Ende eine =CHOH-Gruppe trägt, und daß ihr Verhältnis letzten Endes durch ihre relative Stabilität bedingt ist.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

V. Spezielle kolloide Systeme

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Booth, F.-London, **Der Einfluß der Oberflächenbedingungen auf die Elektrophorese fester Teilchen.** (J. Coll. Scie. **6**, 549, 1951). ($7^1/_2$ S.)

Die Henrysche Theorie der Elektrophorese sphärischer Teilchen (Proc. Roy. Soc. London **A 133**, 106, 1931) wird verallgemeinert. Unabhängig von speziellen Annahmen über die Beeinflussung der Oberflächenladung durch die Elektrophorese werden bei nichtleitenden Partikeln die Henryschen Formeln erhalten. Für leitende Partikeln wird ein entsprechendes Resultat nicht erhalten. Jedoch verhalten sich metallische Teilchen wie nichtleitende, wenn die Überspannung an der Grenzfläche nicht zu gering ist.

H. Corte (Mannheim)

Harkins, W. D., H. Krizek und M. L. Corrin-Chicago, **Einfluß der Mizellbildung auf die Absorptionsspektren von Decyl- und Dodecyl-pyridiniumjodid.** (J. Coll. Scie. **6**, 576, 1951). (7 S.)

Sehr verdünnte wässerige Lösungen von Decyl- und Dodecyl-pyridiniumjodid zeigen ein Absorptionsmaximum bei 2580 Å und absorbieren oberhalb 2800 Å praktisch nicht. Von einer bestimmten Konzentration ab setzt jedoch auch oberhalb 2800 Å eine beträchtliche Absorption ein, die sich bis 4000 Å erstreckt. Diese Erscheinung wird mit der Ausbildung von Mizellen gedeutet, die bei der fraglichen Grenzkonzentration einsetzt und mit steigender Konzentration zu immer größeren Assoziaten und somit zur Verbreiterung des Absorptionsbereiches führt. Zur Stützung dieser Auffassung werden die ähnlich zu interpretierenden Anomalien der elektrischen Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung solcher Lösungen angeführt.

H. Corte (Mannheim)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Elektronenmikroskopie gelöster und gefällter Cellulose.** (Makrom. Chemie **7**, 163, 1951). (4 S.)

Stark zerkleinerte Kunstseidefasern aus Viskose- und Kupferseide zeigen im Elektronenmikroskop einen heterogenen Aufbau aus verschieden dicken Strängen von 0,5 μ bis herab zu 250 Å Durchmesser. Sorgfältig hergestellte Filme aus den Spinnlösungen dieser Produkte erweisen sich unter dem Elektronenmikroskop jedoch als submikroskopisch homogen. Die Heterogenität des Fadens ist also keine Folge von ungelöst gebliebenen Faserfragmenten, sondern das Ergebnis ungleichmäßiger Koagulationsbedingungen im Fällbad.

H. Corte (Mannheim)

Conrad, C. M., V. W. Tripp und T. Mares-New Orleans, **Viskositätszahl von Zellulose bei verschiedenen Schubspannungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1474, 1951). (17 S.)

Von sieben Zellulosepräparaten im DP-Bereich von 500 bis 5000 wurden die Viskositäten der Lösungen in Cuoxam und Cupriäthylendiamin bei verschiedenen Konzentrationen von 2—20 g/Liter (je nach DP) und verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten (300 bis 2000 sec^{-1}) gemessen. Für jede Substanz und jeden Gradienten wurde $\log(\eta_{sp}/c)$ gegen c aufgetragen (c = Konzentration). Entsprechend der Martinschen Gleichung $\log(\eta_{sp}/c) = \log[\eta] + K[\eta]\,c$ wurde jeweils die beste Gerade ermittelt und die Viskositätszahl $[\eta]$ aus dem Ordinatenabschnitt entnommen. Für Polymerisationsgrade bis 1000 ist der Geschwindigkeitsgradient ohne Einfluß auf die Viskositätszahl. Darüber hinaus nimmt $[\eta]$ systematisch mit steigender Schubspannung ab. Die η-Werte verschiedener Konzentrationen für gleiche Gradienten wurden extrapolatorisch erhalten. Wird diese Extrapolation nicht ausgeführt, so ändert sich in einer Konzentrationsreihe mit der Auslaufgeschwindigkeit auch der Gradient, und das Ergebnis ist für DP-Werte

höher als 1000 eine erheblich zu niedrige Viskositätszahl. Zwischen den $[\eta]$-Werten in Cuoxam und in Cupriäthylendiamin besteht ein linearer Zusammenhang, wenn der Gradient in beiden Fällen gleich ist. Die Viskositätsgleichungen von Philipoff, Finkentscher und Martin werden diskutiert. Die Konstante K der Martinschen Gleichung hängt vom Gradienten und von $[\eta]$ in komplizierter Weise ab.

H. Corte (Mannheim)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Lacey, P. M. C., **Das Mischen von Kasein-Leim mit Wasser.** (J. Appl. Chem. **2**, 408, 1952). (5 S.)

Es wird ein Zentrifugalmischer beschrieben, der das einwandfreie Mischen von Kasein-Leimen mit Wasser ermöglicht, wobei die Klumpenbildung ausgeschaltet und die Bildung von Luftblasen weitgehend vermieden wird. — Die Maschine besteht aus einer senkrecht stehenden, sich nach unten konisch verjüngenden Trommel, die durch einen Elektromotor auf etwa 1250 bis 1450 U/min gebracht werden kann. Wasser fließt über einen Mengenmesser zu, das Kaseinpulver wird durch einen Trichter aufgegeben, der an seinem unteren Ende den besonders konstruierten Mischflügel trägt. — Die Entnahme des gemischten Materials erfolgt selbsttätig dicht unterhalb des oberen Trommelrandes durch ein Rohr, in das die Mischung infolge der Zentrifugalkraft getrieben wird. — Als günstigstes Mischungsverhältnis Wasser:Kasein erweist sich 1,56:1 bis 2:1. Es ist auch möglich, Mischungen bis 1:1 herzustellen, doch werden diese sofort nach dem Ausfluß aus dem Mischer fest. — Die Maschine kann zu kontinuierlichem und diskontinuierlichem Betrieb verwendet werden und leistet (bei einem Trommeldurchmesser von etwa 12 cm und einer Trommelhöhe von 15 cm) bis zu 9 kg/min. Der Kraftbedarf ist mit 50 W sehr gering.

H. Grunewald (Klingenberg)

d) Elastomere und Weichmacher

Marvel, C. S. und J. A. Fuller-Urbana, Ill., **Die Synthese und Polymerisation einiger 2-Methyl-3-alkylbutadiene-(1,3).** (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1506, 1952). (3 S.)

Folgende drei Butadienderivate, 2-Methyl-3-äthyl-(bzw. -isopropyl- bzw. -n-butyl-)butadien-(1,3), wurden hergestellt und in Emulsion polymerisiert. Sie polymerisieren langsamer als Dimethylbutadien. Bei der Analyse der Polymeren auf 1,4-Addition zeigt sich der große Einfluß der beiden Alkylgruppen. Die Zunahme der 1,4-Addition (beim n-Butylderivat bis 95%) geht in erster Linie auf sterische Effekte zurück.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Overberger, C. G., L. H. Arnold und J. J. Taylor-Brooklyn, N. Y., **Ionische Mischpolymerisation. I. Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis der Monomeren beim System Styrol-p-Chlorstyrol-Zinntetrachlorid.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5541, 1951). ($4^1/_4$ S.)

Verff. untersuchten die kationische Mischpolymerisation von Styrol bzw. α-Methylstyrol mit p-Chlorstyrol und Zinntetrachlorid als Katalysator und ermittelten die Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisse r_1 und r_2 beider Monomerenpaare. Durch Fraktionierung wurde nachgewiesen, daß ein echtes Mischpolymerisat vorliegt. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten (2,2 bis 29,7) und geringer Wassermengen auf das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis der Monomeren ist gering und der der Katalysatorkonzentration zu vernachlässigen. Die bei 30°, 0° bzw. — 20° bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisse unterscheiden sich kaum. (r_1- und r_2-Werte beim System Styrol-p-Chlorstyrol in CCl_4-Nitrobenzol (1:1) bei 0°: 2,10 ± 0,2 und 0,35 ± 0,02, bzw. in CCl_4 bei 0°: 2,5 ± 0,4 und 0,30 ± 0,03; beim System α-Methylstyrol-p-Chlorstyrol bei 0°: 15,5 ± 1,5 und 0,35 ± 0,05).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Pohl, H. A.-Wilmington, Del., **Der thermische Abbau von Polyestern.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5660, 1951). (2 S.)

Nach einem kurzen Überblick über die 3 Arten des thermischen Abbaus von Polymeren wird gezeigt, daß Polyäthylenterephthalat regellos in Bruchstücke mit einem viel kleineren Molekulargewicht aufgespalten wird. Bei einer Untersuchung des Einflusses der Struktur auf die relative Stabilität der Polymeren ergibt sich, daß die Struktur $-(CH_2-CH_2)_m-$ die stabilste ist. Carboxylgruppen und CH_2-Gruppen in β-Stellung zu Äthersauerstoffatomen der Carboxylgruppe sind schwache Stellen in der polymeren Kette. Bei Substitution der Wasserstoffatome der β-CH_2-Gruppen wird die thermische Stabilität bedeutend erhöht, während die Einführung von mehr Äthersauerstoffatomen die Produkte noch instabiler macht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Jones, J. I.-Teddington, England, **Die Stabilität von Polyvinylacetat in technischer Senfgaslösung.** (J. Chem. Soc. **1952**, 883). ($9^1/_4$ S.)

Polyvinylacetatlösungen in technischem Senfgas sind unbeständig beim Lagern. Zuerst nimmt die Viskosität ab und später zu, bis schließlich Gelbildung eintritt. Als Ursache für diese Instabilität wird eine Wechselwirkung zwischen Polymerisat und Lösungsmittel verantwortlich gemacht. Zunächst werden schwache Bindungen in der Polymerisatkette aufgespalten, und später tritt Vernetzung ein. Die Angaben von McDowell und Kenyon (J. Amer. Chem. Soc. **62**, 415, 1940) über das Vorhandensein solcher schwachen Bindungen in Polyvinylacetat wurden nachgeprüft, und es wird gezeigt, daß sich Polyvinylacetat vor bzw. nach Entfernung der Acetatgruppen durch Hydrolyse und anschließender Reacetylierung in Senfgaslösungen verschieden verhält.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Fuchs, O.-Frankfurt/M.-Höchst, **Die Fraktionierung von Hochpolymeren nach dem Löseverfahren.** (Makromolek. Chem. **7**, 259, 1952). ($11^1/_4$ S.)

Verf. zeigt, daß die früher (Makromolek. Chem. **5**, 245, 1950) beschriebene Fraktionierungsmethode (stufenweises Auflösen eines Polymerisatfilms) nach einer geringen Abänderung absolute Werte für die Verteilungskurve liefert. Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde auf 4 verschiedenen Wegen an Polyvinylacetat nachgeprüft. Abschließend wird gezeigt, daß der Polymerisationsgrad von Polyvinylalkohol indirekt aus der spezifischen Viskosität des Alkohols ermittelt werden kann (vgl. Makromolek. Chem. **7**, 271, 1952).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Fuchs, O.-Frankfurt/M.-Höchst, **Bemerkung zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von Polyvinylalkoholen durch osmotische Messungen.** (Makromolek. Chem. **7**, 271, 1952). (2 S.)

Verf. vergleicht eigene Untersuchungen über die Bestimmung des Polymerisationsgrades von Polyvinylalkoholen (über das Molekulargewicht der daraus durch Reacetylierung erhaltenen Polyvinylacetate; siehe Fuchs, Makromolek. Chem. **7**, 259, 1952) mit osmotischen Messungen von Staudinger und Warth (J. prakt. Chem. **155**, 261, 1940) und zeigt, daß beide Methoden gut übereinstimmende Ergebnisse liefern.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Ray jr., L. G.-Wilmington, Del., **Die Rolle der synthetischen Fasern in der Textilindustrie.** (Text. Res. J. **22**, 144, 1952). ($7^1/_2$ S.)

Als maßgebend für die physikalischen Eigenschaften der Fasern sieht Verf. an: Biegsamkeit der Kettenmoleküle sowie Zahl, Art und Verteilung der zwischen den Makromolekülen wirksamen Kräfte unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses spezieller in den Ketten periodisch vorkommender Gruppierungen. Bei Orlon (Polyacrylnitril) wird eine Art Brückenwasserstoffbindung zwischen je einer CN-Gruppe des einen Makromoleküls und je einem Wasserstoffatom eines die CN-Gruppe tragenden C-Atoms des benachbarten Makromoleküls angenommen, ferner beim Terephthalsäureglykolester (Terylen, Dacron) eine ähnliche Bindung des Carbonylsauerstoffs an ein Wasserstoffatom der der Carboxylgruppe zunächststehenden CH_2-Gruppe des Äthylens im benachbarten Makromolekül. Die einzelnen zwischenmolekularen Bindungen sind bei Orlon zwar schwächer als bei Polyamiden, dafür aber außerordentlich zahlreich, so daß die Makromoleküle viel fester aneinander gebunden sind als etwa bei Nylon. Die Makromoleküle von Terylen sind besonders steif (Einfluß der Benzolringe). Hinsichtlich der Stärke der zwischenmolekularen Bindung steht Terylen zwischen Nylon und Orlon. Die Fasern, deren Elastizitätsmodul man bei der Herstellung weitgehend variieren kann, seien gekennzeichnet durch starke zwischenmolekulare Kräfte und starke Variierbarkeit des Betrages des kristallinen Anteils. Die „energetische Erholung" (work recovery), dargestellt durch die bei der Kontraktion freiwerdende Energie als Bruchteil der bei der Streckung aufgewendeten läuft in vielen, aber nicht allen Fällen der Knitterfestigkeit parallel. Acetat- und Terylenfasern entsprechen in dieser Hinsicht am meisten der Wolle. Nur bei Polyamidfasern ist die energetische Erholung weitgehend vom Betrag der angewendeten Dehnung unabhängig (Entropie-Elastizität); sie besitzen auch eine unerreichte Scheuerbeständigkeit. Bei Orlon hängt die Leichtigkeit, mit der sich Falten bügeln und wieder glattbügeln lassen, mit der Schwäche der einzelnen intermolekularen Bindungen zusammen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Schwen, G., **Über den Festigkeitsabfall von unmattiertem und mit TiO_2 mattiertem Kunstseiden-Reyon beim Belichten und Waschen und den Einfluß von TiO_2-Mattierungen auf Lichtechtheit von Farbstoffen.** (Melliand Textilber. **33**, 522, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Der vom Verfasser hervorgehobene Einfluß der Feuchtigkeit auf die Schädigung titanoxydhaltiger Viskosereyon im Sonnenlicht kann evtl. als ein Spezialfall des schon von Launer und Wilson (J. Amer. Chem. Soc. **71**, 958, 1949) gefundenen Einflusses der Feuchtigkeit auf den Abbau unter dem Einfluß des langwelligen Ultravioletts aufgefaßt werden. Der vom Verfasser erhobene Befund, daß TiO_2 zwar die Abnahme des Polymerisationsgrades, aber nicht der Reißfestigkeit beschleunige, dürfte sich nicht ohne weiteres verallgemeinern lassen, zumal der ungünstige Einfluß des Titanoxyds in der Praxis meist an Hand von Festigkeitsmessungen nachgewiesen wird. Ob man der Forderung des Verfassers, die Lichtechtheit von Farbstoffen für mattierte und glänzende Faser gesondert anzugeben, beipflichten soll, ist zweifelhaft. Es ist vielleicht rationeller, unschädliches Titanoxyd zu verwenden (was heute, wie gerade auch aus der Arbeit des Verfassers hervorgeht, jedenfalls möglich ist und in Deutschland, wahrscheinlich aber auch bei den wichtigsten Firmen des Auslands, tatsächlich auch geschieht) und so alle Schwierigkeiten zu beheben, als die Auswahl der Farbstoffe zu beschränken. Der Ref. wird vom Verf. irrtümlich als Zeuge für die Bildung von H_2O_2 unter dem Einfluß von Titanoxyd zitiert. Der Referent hat aber im Gegenteil an den zitierten Stellen gemäß den Angaben der einschlägigen Literatur dargelegt, daß im speziellen Fall des Titanoxyds aktiver Sauerstoff das wirksame Agens ist im Gegensatz zur titanoxydfreien Faser, wo Wasserstoffperoxyd die entscheidende Rolle spielt. Abgesehen von solchen kleinen Berichtigungen ist die Abhandlung aber sehr lesenswert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Huff, H., J. W. McBain und A. P. Brady-Stanford, Calif., **Die Dampfdrucke wäßriger Lösungen von Reinigungsmitteln.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 311, 1951). (10 S.)

Ein Tropfen Wasser und ein Tropfen Lösung werden auf je ein Widerstandsthermometer (Thermistor) gebracht, die sich in einem feuchten Behälter befinden. Der sich ausbildende Temperaturunterschied der beiden Tropfen bewirkt eine Widerstandsänderung Δr zwischen den beiden Widerstandsthermometern, die mittels einer empfindlichen Wechselstrombrücke gemessen wird. Die Kalibrierung erfolgt durch Messung der Widerstandsänderungen mit verschiedenen Konzentrationen eines Salzes, dessen thermodynamische Eigenschaften bekannt sind (KCl). Bei der Auftragung von Δr gegen νgm (ν Zahl der Ionen, g osmotischer Koeffizient, m Molalität) werden innerhalb der Meßfehler Geraden erhalten. Der aus der Eichkurve entnommene νgm-Wert liefert mit dem bekannten νm der Lösung den osmotischen Koeffizienten g. — Es werden 19 Reinigungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen, zum Teil bei zwei verschiedenen Temperaturen (30 und 50° C) untersucht und die erhaltenen osmotischen Koeffizienten g gegen die Wurzel aus der Molalität aufgetragen. Bei der Auftragung von gm gegen m erhält man für jede Substanz 2 Geraden mit verschiedener Neigung, die sich in der Nähe der kritischen Mizellenkonzentration schneiden (vgl. Brady und Huff, J. Coll. Sci. **3**, 511, 1948; ref. Kolloid-Z. **114**, 129, 1949). Aus der kritischen Konzentration m_c, der Neigung der Geraden oberhalb m_c und dem osmotischen bzw. Aktivitätskoeffizienten bei m_c, der für 1-1wertige Elektrolyte gleich dem für KCl bei der gleichen Konzentration gesetzt werden kann, läßt sich der osmotische Koeffizient bzw. mittlere Aktivitätskoeffizient bei einer Konzentration oberhalb m_c berechnen. Die Messungen bei verschiedenen Temperaturen erlauben die Abschätzung einer relativen partiellen molalen Enthalpie (Differenz zwischen der Energie der Mizellenbildung und der Hydratationsenergie). (6 Abb.)

E. Krücke (Marburg/L.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Krüpe, M. und C. Braun-Marburg, **Über ein pflanzliches Hämagglutinin gegen menschliche B-Blutzellen.** (Naturwiss. **39**, 284, 1952). (2 S.)

Zu den seit wenigen Jahren nachgewiesenen Anti-A- und Anti-O-Agglutininen ist nun auch ein Anti-B in Samen von Sophora gefunden worden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schramm, G. und G. Berger-Tübingen, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Struktur des Hämocyanins von Helix pomatia.** (Z. Naturforsch. 7^b, 284, 1952). (4 S.)

Das in Abhängigkeit von p_H und Elektrolytkonzentration leicht dissoziierende Hämocyanin bildet vor Zerfall einen durch eine Längsfurche in zwei stäbchenförmige Hälften von 40 mμ Länge und 12 mμ Durchmesser gespaltenen Quader; die erste Dissoziationsstufe besteht also in Bestätigung älterer Ergebnisse in einer Längsspaltung. Die weitere Dissoziation erfolgt wahrscheinlich durch Querspaltung der Stäbchen in je 4 annähernd kugelförmige Untereinheiten. Wie die fast kugelige Form der Achtelmolekeln mit dem relativ hohen Reibungsfaktor und der starken Strömungsdoppelbrechung vereinbar sein kann, wird hypothetisch verschieden beantwortet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Boerner, D.-Graz, **Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an Lipoiden.** (Protoplasma **41**, 168, 1952). (10 S.)

Die Eigenfluoreszenz ist bei Olivenöl hell-, Ölsäure intensiv blau, Linolen und Linolsäure weiß rosastichig, Eulecithin je nach Dauer des Luftzutritts hell bis intensiv blau oder gelb, Cholesterin in Lecithin grüngelb mit blauem Hof, Palmitin- und Stearinsäure sehr hell grünbläulich; die Unterschiede beruhen z. T. auf Doppelbindungen. Nach Pyronin-Fluorochromierung fluoresziert Lecithin unter p_H 8 wegen der hydrophilen adsorbierenden Gruppen gelb, während hydrophobe Lipoide ohne adsorbierende Gruppen in UV-Blau leuchten. Formolfixierung beeinflußt die Ergebnisse in störendem Grade.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Arnold, A.-Geilweilerhof, **Über den Funktionsmechanismus der Endodermiszellen der Wurzeln.** (Protoplasma **41**, 189, 1952). (23 S.)

Hierher sei nur die Deutung für den relativ leichten Durchtritt von $Ca^{\cdot\cdot}$ in die Gefäße erwähnt. Die sonst am Plasmalemma adsorbierten und in ihm wandernden großvolumigen $Ca^{\cdot\cdot}$ können das nicht im Bereiche des Caspary schen Streifens, und der Übertritt hängt vom Umbau der retikulären Strukturen und der Stoffwechselaktivität ab. Der Blutungssaft ist nicht mit dem Außenmedium isotonisch; aus stark verdünnten Lösungen tritt eine Salzakkumulierung ein, die bei Gegenwart von Cl' verstärkt, von $Na^{\cdot}$ entsprechend dem Anteil der Ionen abgeschwächt ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Chambers, R. und Chien-Yuan Kao-Woods Hole/Mass., **Die Wirkung von Elektrolyten auf den physikalischen Zustand des Nervenaxon des Tintenfisches und des Stentors.** (Exper. Cell. Res. **3**, 564, 1952). (10 S.)

Das Axoplasma wird zum Unterschied vieler anderer Plasmaformen durch Salze 2wertiger Kationen in soloider Richtung, durch solche 1-wertiger in geloider verändert; in Versuchen mit Natriumalizarinsulfonat kann das Axoplasma durch Niederschlagen von Ca-Salzen wieder in ein Gel verwandelt und die Längsorientierung von dessen Struktur zerstört werden, wie an Abrundung von Öltropfen nachgewiesen wird. Das Axon von Nervenfasern ist vielleicht die am längsten gestreckte Plasmaform, deren Verlängerung eben teilweise auf dem Gelzustande des Achsenfadens beruht. Injektionen selbst geringer $CaCl_2$-haltiger Seewassermengen führt zu Plasmaverflüssigung, so daß angenommen werden muß, daß nur wenig oder kein Ca in die intakte Faser eindringen kann. In der Literatur wird als vergleichbarer Befund L. V. Heilbrunns von Stentor eine Viskositätserniedrigung durch Ca-Salze bzw. -erhöhung durch solche von Na und K erwähnt; Nachprüfung ergab umgekehrtes Verhalten, so daß die Vergleichbarkeit entfällt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Ehrenberg, R. und E. Köppen-Göttingen, **Der Altersgang der Blutgerinnung.** (Naturwiss. **39**, 215, 1952). (1 S.)

Nach der Bürkerschen Methode der Gerinnungszeit wird bis zur Wachstumsbeendigung ein steiler, dann bis zum 5. Dezennium ein langsamerer und endlich ein zusehends steilerer Anstieg gefunden, außerdem die Schwankungsbreite und der Kurvenverlauf nach getrennten Geschlechtern gezeigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wankmüller, A.-Tübingen, **Zur Papierchromatographie von Arzneimittelkombinationen.** (Naturwiss. **39**, 302, 1952). (2 S.)

Papierchromatographisch wandern bei Supronal und Amindan die Komponenten eindeutig für sich, während bei Ladogal nur ein Teil getrennt, der andere zusammen mit dem Zucker wandert. Auch bei Aneuxol, Brufalgin, Salipyrin und Vaditon tritt eine Auftrennung der Arzneimittelkombinationen ein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cauer, H. und N. Neymann-Bochum-Hordel, **Die Inhalieranlage nach Barthel-Küster auf der Zeche Hannibal und die Inhalierung von Kalziumsole gegen Silikosebeschwerden.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **29**, 37, 1952). (7 S.)

An die gesicherte Beobachtung, daß Arbeiter, die mit kalkhaltigen Erzen oder Gesteinen umgehen, viel weniger silikosegefährdet sind als Arbeiter in kalkfreien Silikatbetrieben, knüpft der großangelegte Versuch der Friedrich-Krupp-Zechen Hannover und Hannibal in Bochum-Hordel an, eine Silikosetherapie zu schaffen, die auf der Inhalation elektrisch aufgeladener kalziumhaltiger Ärosole beruht. Die Größe der Flüssigkeitströpfchen beträgt 0,02—0,04 μ, die Ladung der Tröpfchen in 1 cm Entfernung von der Düse maximal 1600 e, als kalziumhaltiges Wasser dient die Sole des Wiesbadener Kochbrunnens, wobei man es in der Hand hat, den Ca-Gehalt des Wassers durch Zusatz von wenig hygroskopischem Calcium-Sandoz (Ca-Glykonat) zu erhöhen und dabei die Teilchengröße des Ärosols noch zu vermindern. Die Verstäubung der Flüssigkeit wird durch die Barthel-Küster-Düse bewirkt, die Aufladung der Ärosolteilchen geschieht in einem elektrischen Feld, das von der auf 40000—60000 V bei 0,15 mA negativ aufgeladenen Kugeldüse ausgeht. — Die silikosekranken Benutzer der Anlage berichten über gehobenes Wohlbefinden, Aufhören des Hustenreizes und gesteigerte Schlaffähigkeit. — In einem anschließenden

Aufsatz „Rosenthal geht neue Wege in der Silikose-Therapie" beschreibt W. Stegmaier (S. 44/45) ein von der Rosenthal-Porzellan-A. G. in Selb errichtetes Ärosol-Inhalatorium (Abbildungen.).

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Maurach, H.-Frankfurt a. M., **Glas als Wort und Begriff. Ein Beitrag zur Problematik der Definition des Glases und der Glasarten.** (Glastechn. Ber. **25**, 1, 1952). ($11^1/_2$ S.)

Der Verf. setzt sich nach einem Einblick in die Geschichte des Glasbegriffes mit den Schwierigkeiten auseinander, die bei dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft und Technik einer allgemein befriedigenden Definition des Glases entgegenstehen. Betrachtungen über die verschiedenen Glasarten und ein reichhaltiges Literaturverzeichnis bilden den Abschluß.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Koch, P. A.-Netstal (Schweiz), **Glasfädenuntersuchungen.** Veröffentlichungsreihe der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V. **IX. Der Einfluß des Wässerns, sowie von Hitze bzw. Kälte auf die Festigkeit von Glasfäden.** (Glastechnische Ber. **25**, 44, 1952). (4 S.) — **X./XI. Prüfungen zur Beurteilung der Schmiegsamkeit bzw. Sprödigkeit. X. Schlingenfähigkeitsprüfung von Glasfäden.** (Glastechnische Ber. **25**, 101, 1952). (3 S.) —

Verantwortlich für die Festigkeitsminderung beim Wässern ist der Alkaligehalt. Das gegen Verwitterung und Alkalien widerstandsfähigste Glas zeigt auch beim Erhitzen das günstigste Verhalten. — Die Methodik der Schlingenfähigkeitsprüfung wird weiter ausgebaut. Im geprüften Feinheitsbereich ($4-12\,\mu$) besteht eine lineare Beziehung zwischen Fadenfeinheit (Durchmesser d) und kleinstem Schlingendurchmesser D. Die nach dem Stabziehverfahren hergestellten Glasfasern sind schlingenfähiger als die nach dem Düsenblasverfahren gewonnenen. Ein höherer Alkaligehalt wirkt ungünstig auf die Schlingenzugfähigkeit.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Koch, P. A.-Netstal (Schweiz) und G. Satlow-Bielefeld, **XI. Sprödigkeitsprüfung von Glasfäden durch Bruchverdrehung.** (Glastechnische Ber. **25**, 103, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Ein Prüfgerät und die Prüfmethodik werden behandelt. Die Bruchverdrehungsprüfung gibt eine eindeutige Differenzierung der beiden Herstellungsverfahren für Glasfasern.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Meldau, R. und R. H. S. Robertson-Harsewinkel und Glasgow, **Morphologische Einflüsse auf technische Staubeigenschaften.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **29**, 27, 1952). (8 S.)

Die Arbeit bringt auf Grund von elektronenmikroskopischen Aufnahmen verschiedener Bentonite, Kaoline, Tone, Serpentine, Farbpigmente und Diamant in Staubform mit Korngrößen unter $1\,\mu$ Betrachtungen über deren Teilchenform und versucht teilweise das Verhalten ihrer Suspensionen damit in Einklang zu bringen. Am Schluß werden Andeutungen über das Verhalten und das Vorkommen von Kaolinit und Montmorillonit in Staublungen gemacht und auf die Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung dieser Minerale bzw. deren Neubildung im Blutserum aus gelöstem Quarz und dem Al_2O_3-Gehalt des Blutes hingewiesen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Linseis, M.-Arzberg, **Beiträge zur Plastizitätsbestimmung unter Berücksichtigung praktischer Erfordernisse.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **29**, 35, 1952). (2 S.)

In dem Bemühen, den Unsicherheitsfaktor auszuschalten, den der Einfluß des Wassergehaltes bei Plastizitätsmessungen von Tonen und Kaolinen mit sich bringt, versucht Verf., ein Meßverfahren zu entwickeln, das auf der Messung der beiden Grundkomponenten der Plastizität, der Zugfestigkeit und des Scherwiderstandes, beruht. Während in den Kaolinen der Anteil des Scherwiderstandes gegenüber der Zugfestigkeit überwiegt, liegen die Verhältnisse bei den Bentoniten genau umgekehrt. Die Plastizitätswerte der Tone liegen in der Mitte und weisen sowohl hohen Scherwiderstand und hohe Zugfestigkeit auf.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Nassenstein, H.-Leverkusen, **Zur Physik der Pulverdispersoide.** (Chem.-Ing.-Technik **24**, 272, 1952). (5 S.)

Überblick über die Grundlagen, die zum Verständnis der Eigenschaften von Pulverdispersoiden erforderlich sind.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Evans, U. R.-Cambridge, **Das Korrosionsproblem: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 165, 1952). ($7^1/_2$ S.)

An 5 Beispielen: 1. Korrosion von Kondensatorrohren von Seeschiffen, 2. Verhütung der Oxydation und des Anlaufens, 3. Schutz von Stahl durch Spritzüberzüge, 4. Verwendung von zinkreichen Farbanstrichen und 5. Bronze-Krankheit werden das Wesen und die Bekämpfung der Korrosion erläutert.

F. Peters (Hagen)

Piatti, L. **Veränderungen von Korrosionen durch Netzmittel III. Der Einfluß der Konstitution kationaktiver Netzmittel.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 186, 1952). (2 S.)

In Fortführung früherer Untersuchungen (Werkstoffe und Korrosion **2**, 441, 1951) wurden auch kationenaktive Netzmittel als Korrosionsschutzmittel geprüft. In einem Fall ergab sich ein praktisch vollkommener Schutz von Stahl, im anderen ein wesentlich stärkerer Angriff als in Wasser ohne Zusatz, obwohl beide Produkte sich vom gleichen monoacetylierten Diamin ableiteten und sich durch den Substituenten unterschieden. Die Oberflächenspannung der verwendeten wäßrigen Lösungen waren nur wenig verschieden. Da demnach die chemische Konstitution von entscheidender Bedeutung ist, können für den Korrosionsschutz nur erprobte Netzmittel verwendet werden.

F. Peters (Hagen)

Reininger, H., **Werkstück-Ausbesserung mittels des Metallspritzverfahrens** (Werkstatt und Betrieb **85**, 231, 1952). ($2^1/_4$ S.)

Reparatur-Aufspritzungen dienen dem Ziel, durch Verschleiß oder Korrosion abgebaute Werkstückoberflächen wieder aufzutragen. Der Erfolg des Aufspritzens hängt hauptsächlich von der richtigen Haftgrund-Vorbehandlung ab. Hierfür wird eine Reihe von Vorschlägen zusammengestellt, und einige Anwendungsbeispiele werden gegeben.

F. Peters (Hagen)

Köster, W. und J. Raffelsieper-Stuttgart, **Magnetische Verfolgung der Diffusion beim Sintern einer Nickel-Zink-Legierung** (Z. Metallkde. **43**, 37, 1952). ($2^1/_4$ S.)

Das zur Untersuchung des Homogenisierungsvorganges bei der Sinterung einer Ni-Cu-Legierung beschriebene Verfahren (Z. Metallkde **42**, 387, 1951) wurde zur Verfolgung des gleichen Vorganges bei einer Ni-Zn-Legierung angewendet. Während die Ausgangsstoffe Ni und Cu eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, sind sie im vorliegenden Falle durch eineMischungslücke getrennt. Die aus den Magnetisierungskurven ermittelten Konzentrationsverteilungskurven geben in ihrer Änderung ein anschauliches Bild vom Fortschreiten der Homogenisierung. Die Aktivierungsenergie der Sinterung betrug 28000 cal/Mol.

F. Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Hartmann, F. und H. J. Müller-Göttingen, **Präparative Papierelektrophorese.** (Naturwiss. **39**, 282, 1952). (2 S.)

Die Elektrophorese der in der Antweilerschen Apparatur erhaltenen Serum-Eiweißfraktionen erlaubt nach Reinheit und Menge papierchromatographisch die Durchführung einer quantitativen Aminosäureanalyse der einzelnen Fraktionen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Neumann, W., E. Habermann und G. Amend-Würzburg, **Zur papierelektrophoretischen Fraktionierung tierischer Gifte.** (Naturwiss. **39**, 286, 1952). (2 S.)

Gifte verschiedener Schlangen, der Biene und der Kreuzspinne, sind nach dem Verfahren trennbar und in wechselnder Weise mit Amidoschwarz oder Ninhydrin anfärbbar bzw. unter der Quarzlampe zum Fluoreszieren zu bringen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Struss, F. und G. Urban-Halle, **Elektrophoreseanordnung hoher Auflösung bei gleichzeitiger Trennung.** (Naturwiss. **39**, 300, 1952). (2 S.)

Eine Verbilligung des optischen Aufbaues in Apparaturen nach Tiselius (Kolloid-Z. **85**, 129, 1938), Svensson (Kolloid-Z. **87**, 180, 1939; **90**, 141, 1940) u. a. unter Annäherung an die Hohlspiegelanordnung Svenssons (Ark. Kem., Min. Geol. A. **22**, Nr. 10, 1946).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Voigt, G. E.-Jena, **Gewebseigene Keime (Primärkeime) bei histologischen Versilberungen.** (Z. wiss. Mikrosk. u. mikrosk. Techn. **61**, 1, 1952). (8 S.)

Aus der statt der verlassenen Übersättigungstheorie Wi. Ostwalds heute vertretenen Auffassung als heterogene, katalytisch beschleunigte Grenzflächenreaktion ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Bewertung histochemischer Versilberungen. Bei den Keimen hängt die Wirksamkeit offenbar wesentlich von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Aus der Schwärzungsintensität ist nicht auf die Größe, aber manchmal auf die Zahl der Keime zu schließen. Die nach einer hier beschriebenen histologischen Methode darzustellenden Primärkeime (d. i. gewebseigener, bei physikalischer Entwicklung wirksam werdender Stoffe) bei Nierenamyloidosen, miliarer Tuberkulose der Lunge u. a. können für die Physiologie der Organe wichtig werden. Die Giroud-Leblondsche Versilberungsmethode wird als physikalische Entwicklung gedeutet, bei welcher Ascorbinsäure das wäßrig gelöste Reduktionsmittel ist. Der Einwand, es handle sich bei den Primärkeimen um im Gewebe vorhandene Reduktionsmittel, welche aus dem Entwickler Silberionen reduzieren, wird zurückgewiesen. Bei zu langer oder unter schlechtem Kolloidschutz erfolgter „Überentwicklung" mögen allerdings durch Ag-Umsatz aus dem Entwickler mit gewebseigenen Stoffen Keime entstehen können.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Whiting, G. H.-Stewartby, Bedfordshire, London Brick Co. Ltd., **Eine physikalische Methode zur Analyse von Schwefeldichlorid.** (J. Appl. Chem. **2**, 381, 1952). (9 S.)

Schwefeldichlorid SCl_2 und Schwefelmonochlorid S_2Cl_2 weisen einen Dichteunterschied von 0,0570 und einen Unterschied im Brechungsindex von 0,1140 auf. In Mischungen der beiden Verbindungen bedingt ein jedes 0,1% Cl eine Änderung der beiden Konstanten um 0,001. Zur Messung der Dichte wurde ein der Methode von Lamb und Lee nachgebildetes Verfahren unter Verwendung eines vollständig eingetauchten Schwimmkörpers aus Eisen verwendet. Der Brechungsindex wurde mit dem Refraktometer von Bellingham und Stanley gemessen. Für die reinen Produkte wurden die folgenden Werte ermittelt:

SCl_2, d (15,56°/4°)	1,6291;	n_d 1,5525—0,00074 t
S_2Cl_2	1,6860;	1,6657—0,00070 t

Zur Bestimmung von Dichte und Brechungsindex von Mischungen der beiden Chloride, auch bei Anwesenheit von freiem Chlor, wurde ein Nomogramm konstruiert, das den Gehalt von Schwefelmonochlorid und Chlor im Schwefeldichlorid unter Bezugnahme auf Dichte und Brechungsindex anzeigt. Die Methode weist hinsichtlich der beiden Verunreinigungen eine Genauigkeit von 0,2% auf.

K. Steiner (Dachau)

XIX. Sonstiges

Whitby, G. S., **Die neuen Kautschuklaboratorien der Universität Akron.** (Rev. gén. Caoutchouc **28**, 614, 1951). ($1^3/_4$ S.)

Am 18. Januar 1951 wurde in Akron ein 4-stöckiges Universitätsgebäude mit einer Fläche von 4000 qm eingeweiht. Es stellt das neue Kautschuklaboratorium der Universität Akron dar und dient sowohl der Forschung als auch dem technologischen Lehrbetrieb. Lehr- und Forschungsgegenstand sind außer Naturkautschuk auch synthetischer Kautschuk und plastische Massen. Der Autor des vorliegenden Artikels, zugleich Direktor des Instituts, gibt eine genaue Beschreibung der Einteilung und der sehr modernen Einrichtung der neuen Laboratorien.

H. Schmidt (Gelnhausen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Ende 1952 erscheint:

AUFGABENSAMMLUNG

zu „Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik“ (1949)

Von Dr. Ing. **Werner Matz,** Frankfurt/Main-Höchst

Etwa XII, 160 Seiten mit 100 gelösten Aufgaben und 29 Abb., ca. DM 16,–

Die demnächst erscheinende Aufgabensammlung ist aus dem Bedürfnis heraus entstanden, zu dem in der Thermodynamik vorgetragenen Stoff eine Anwendung der Theorie an praktischen Beispielen zu zeigen. Es ist im allgemeinen nicht möglich, trotz gründlichen Stadiums irgendeines thermodynamischen Problems aus der Verfahrenstechnik sofort ganz allgemein die Nützlichkeit der vorgetragenen Lehre für technisch wichtige Aufgaben der Industrie zu erkennen. Diese besondere Betrachtungsweise soll in den hundert gestellten Aufgaben eingeübt werden und der Blick für die Anwendung der Thermodynamik soll dadurch geschärft werden. Die Sammlung bringt eine wohl erwogene Auslese von sowohl leichten als auch schweren und sehr schweren Aufgaben, deren Lösungen in ganz einfacher und ausführlicher Weise vorgetragen werden. Auch in der Aufgabensammlung ist der Stoff nach denselben Gesichtspunkten geordnet wie im Hauptbuch, so dass sich der Inhalt in sechs Kapitel einteilen lässt. Der oberste Grundsatz bei der Abfassung der Aufgabensammlung war es, möglichst solche Aufgaben ausführlich zu behandeln, die in der Industrie häufig an den Betriebsingenieur und den Betriebschemiker herantreten, aber meist aus Mangel an Zeit nicht erschöpfend genug behandelt werden können.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

Vorträge und Diskussionen der Diskussionstagung Marburg/Lahn, 16. und 17. Mai 1950

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. H. Müller,** Marburg/Lahn

IV, 198 Seiten mit 162 Abbildungen, 1951. Preis kart. DM 24,–

(Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 120)

Aus dem Inhalt:

Bestimmung des kristallinen Anteils in makromolekularen Systemen auf röntgenographischem Wege. Von Prof. Dr. P. H. Hermans (Utrecht/Holl.). — **Größe und Form der kristallinen Bereiche in festen hochpolymeren Stoffen.** Von Prof. Dr. O. Kratky (Graz). — **Orientierungszustände in Hochpolymeren.** Von Prof. Dr. W. Kast (Krefeld). — **Optische Anisotropie — Orientierung — Kristalliner Anteil in hochpolymeren Körpern.** Von Prof. Dr. H. A. Stuart (Hannover). — **Kohärente Lichtstreuung im festen Körper.** Von Prof. Dr. A. Peterlin (Lubljana, Jugoslawien). — **Dielektrische Erscheinungen.** Von Dr. F. Würstlin (Ludwigshafen). — **Zur Frage der Behandlung stationärer Deformationsprozesse bei Polymerisaten.** Von Prof. Dr. W. Scheele und Dr. Th. Timm (Hannover). — **Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung.** Von Prof. Dr. F. H. Müller (Marburg/Lahn). — **Quellung.** Von Priv.-Doz. Dr. A. Münster (Frankfurt a. M.). — **Das Transformationsintervall. Die Einfriertemperatur der glasigen Stoffe.** Von Prof. Dr. E. Jenckel (Aachen). — **Diffussion in Elastomers.** Von Prof. Dr. R. M. Barrer (Aberdeen/Schottland). — **Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren.** Von Prof. Dr. G. Natta und Dr. M. Baccaredda (Mailand, Italien).

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

DEC 5 1952
FILED IN STACKS

Soeben erschien:

Einführung in die Stöchiometrie

Von

Dr. Paul Nylen
Professor d. Techn. Hochschule
Stockholm

Dr. Nils Wigren
Rektor d. Staatl. Gymnasiums
Visby

5. und 6. durchgesehene und vermehrte Auflage

XII, 218 Seiten, 2 Abb. mit 535 Aufgaben und Lösungen
mit einsteckbarer vierstelliger Logarithmentafel (1952).
Preis: Karton. DM 12,—

Endlich ist der bewährte NYLEN-WIGREN in ergänzter und durchgearbeiteter Neuauflage wieder da!
Die sichere Beherrschung des stöchiometrischen Rechnens ist für das gesamte chemische Arbeiten unerläßlich. Hierzu will das Buch verhelfen, indem es den Anfänger in vorbildlich klarer und übersichtlicher Weise in die Begriffe und Gesetze chemischen Denkens und Handelns einführt, die behandelten Themen mit sorgfältig ausgewählten, wirklichkeitsnahen Fragestellungen und Beispielen erläutert, sowie deren rechnerische Lösung mit didaktisch notwendiger Ausführlichkeit und klarer Begründung und Erklärung aufzeigt.
Bei aller Ausführlichkeit und leichter Verständlichkeit hat das Buch durch knappe prägnante Ausdrucksweise die für eine moderne Einführung notwendige Kürze des Umfanges. Verschiedene Register und eine vierstellige Logarithmentafel sind für den praktischen Gebrauch besonders wertvoll. Sämtliche Termini technici, Abkürzungen und Zeichenerklärungen sind nach den derzeit gültigen typographischen Regeln dargestellt.

Aus dem Inhalt:

Atomgewichtstabelle — **Drei Grundgesetze der Stöchiometrie — Aufstellung chemischer Reaktionsformeln — Die quantitative Bedeutung der chemischen Formel — Die Berechnung der empirischen Formel einer chemischen Verbindung — Berechnung der Gewichtsmengen bei chemischen Umsetzungen — Die Gasgesetze;** Gasgemische, Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund der Gasgesetze, Thermische Dissoziation — **Das Volumen der Gase bei chemischen Umsetzungen — Äquivalent- und Atomgewichte der Elemente — Der Gehalt von Lösungen — Maßanalyse (Volumetrie);** Neutralisationsmethoden, Oxydations- und Reduktionsmethoden — **Osmotischer Druck;** Dampfdruckerniederung, Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniederung, Elektrolytische Dissoziation — **Elementaranalyse — Indirekte Analyse — Gasanalyse — Massenwirkungsgesetz;** Elektrolytische Dissoziation, Verteilungssatz — **Elektrochemie,** Faradays elektrolytisches Gesetz, Elektrolytische Leitfähigkeit, Überführungszahl, Elektrodenpotentiale — **Thermochemie,** Reaktionswärme bei konstantem Volumen, Reaktionswärme bei konstantem Druck, Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperaturänderung — Antworten und Anweisungen — Register für die Nummern gewählter Aufgaben — Stichwortverzeichnis — Vierstellige Logarithmentafel.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT